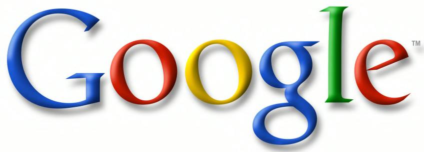







SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1858.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1859.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Von

Hermann Kopp und **Heinrich Will.**

Für 1858.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1859.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften hat Prof. Kopp, aufser der Zusammenstellung der Litteratur für das Ganze und der Redaction desselben, den Bericht bezüglich der allgemeinen und physikalischen Chemie, der unorganischen Chemie, des Allgemeinen über organische Chemie, dann die Theile über Amide, Aminsäuren, Nitrile, über Alkohole und dahin Gehöriges, über Kohlenwasserstoffe, flüchtige Oele, Campher, Balsame, Harze, über Farbstoffe, über Cellulose, Stärkmehl, Gummi, Zuckerarten, über Pflanzenchemie und eigenthümliche Pflanzenstoffe, ferner den Bericht bezüglich der technischen Chemie, der Mineralogie und der chemischen Geologie bearbeitet; Prof. Will die Theile über Cyanverbindungen, über organische Säuren und dahin Gehörendes, über organische Basen, über nähere Bestandtheile des Thierkörpers und Thierchemie, sowie den Bericht bezüglich der analytischen Chemie.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Den in diesem Jahresberichte gebrauchten Formeln liegen folgende Zeichen und Gewichte zu Grund :

Aluminium	Al=13,7	Kobalt	Co=29,5	Silber	Ag=108
Antimon	Sb=120,3	Kohlenstoff	C=6	Silicium	Si=14 [3]
Arsen	As=75	Kupfer	Cu=31,7		Si=21 [4]
Baryum	Ba=68,6	Lanthan	La=46,4	Stickstoff	N=14
Beryllium	Be=4,7 [1]	Lithium	Li=6,95	Strontium	Sr=43,8
	Be=7,0 [2]	Magnesium	Mg=12	Tantal	Ta=68,8 [5]
Blei	Pb=103,5	Mangan	Mn=27,5	Tellur	Te=64
Bor	B=10,9	Molybdän	Mo=48	Terbium	Tb
Brom	Br=80	Natrium	Na=23	Thorium	Th=59,6 [6]
Cadmium	Cd=56	Nickel	Ni=29,6	Titan	Ti=25
Calcium	Ca=20	Niobium	Nb=48,8	Uran	U=60
Cerium	Ce=46	Norium	No	Vanadium	V=68,6
Chlor	Cl=35,5	Osmium	Os=99,6	Wasserstoff	H=1
Chrom	Cr=26,7	Palladium	Pd=53,3	Wismuth	Bi=208
Didym	D=48	Phosphor	P=31	Wolfram	W=92
Eisen	Fe=28	Platin	Pt=98,7	Yttrium	Y
Erbium	E	Quecksilber	Hg=100	Zink	Zn=32,6
Fluor	Fl=19	Rhodium	Rh=52,2	Zinn	Sn=59
Gold	Au=197	Ruthenium	Ru=52,2	Zirkonium	Zr=22,4 [7]
Jod	J=127	Sauerstoff	O=8		Zr=33,6 [8]
Iridium	Ir=99	Schwefel	S=16		
Kalium	K=39,2	Selen	Se=40		

1) Wenn Beryllerde = BeO. — 2) Wenn Beryllerde = Be_2O_3. — 3) Wenn Kieselsäure = SiO_2. — 4) Wenn Kieselsäure = SiO_3. — 5) Wenn Tantalsäure = TaO_2. — 6) Wenn Thorerde = ThO. — 7) Wenn Zirkonerde = ZrO. — 8) Wenn Zirkonerde = Zr_2O_3.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. ch. phys.	„	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault et Senarmont. — Paris.
Ann. min.	„	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm.	„	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Bley. — Hannover.
Berl. Acad. Ber.	„	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol.	„	Bulletin de la société géologique de France. — Paris.
Chem. Centr.	„	Chemisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.
Chem. Gaz.	„	Chemical Gazette, conducted by Francis.— London.
Chem. Soc. Qu. J.	„	The Quarterly Journal of the Chemical Society of London. — London.
Cimento	„	Il nuovo Cimento, compilato da Matteucci e Piria. — Torino e Pisa.
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Cosmos	„	Cosmos, revue encyclopédique hebdomadaire, rédigée par Moigno. — Paris.
Dingl. pol. J.	„	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Stuttgart.
Jahrb. Miner.	„	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeben von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.
Instit.	„	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
J. chim. méd.	„	Journal de chimie médicale, dirigé par Chevallier. — Paris.

J. pharm. bedeutet : Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Soubeiran, Henry, Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Barreswil, Buignet et Gobley. — Paris.

J. pr. Chem. „ Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann u. Werther. — Leipzig.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles; nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie, redigirt von Walz u. Winckler. — Speyer.

N. Report. Pharm. „ Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von Buchner. — München.

Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de la classe physico-mathématique de l'académie de St. Petersbourg.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions, edited by Bell. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Brewster, Taylor, Kane, Francis and Tyndall. — London.

Phil. Trans. „ Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von Poggendorff. — Leipzig.

Rép. chim. appliquée „ Répertoire de chimie appliquée, rédigé par Barreswil. — Paris.

Rép. chim. pure „ Répertoire de chimie pure, rédigé par Wurtz. — Paris.

Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. bedeutet : Schmidt's Jahrbücher der gesammten Medicin, redigirt von Richter u. Winter. — Leipzig.

Sill. Am. J. bedeutet : The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet : Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie, herausgegeben von Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. f. d. ges. Naturw. bedeutet : Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften, redigirt von Giebel u. Heintz. — Berlin.

Zeitschr. Pharm. bedeutet : Zeitschrift für Pharmacie, herausgegeben von Hirzel. — Leipzig.



Allgemeine und physikalische Chemie.

Allgemeinere Betrachtungen über Krystallbildung, namentlich über die Krystallisation im starren oder fast starren Zustand und den fördernden Einflufs erhöhter Temperatur und mechanischer Erschütterungen, hat Kuhlmann (1) mitgetheilt. Krystallisation.

Nach H. Sainte-Claire Deville und H. Caron (2) gelingt die Nachbildung verschiedener sauerstoffhaltiger Mineralien im krystallisirten Zustande durch Einwirkung flüchtiger Fluormetalle auf Sauerstoffverbindungen bei erhöhter Temperatur. Als ein aus dichter Kohle gefertigter, Fluoraluminium und darüber in einem Kohleschälchen Borsäure enthaltender Tiegel, verschlossen und vor der Einwirkung der Luft geschützt, 1stündiger Weifsglühhitze ausgesetzt wurde, bildete sich neben Fluorbor krystallisirte *Thonerde* (*Corund*), die sich in weifsen grofsen aber dünnen Krystallen, abgestumpften Rhomboëdern mit Flächen eines hexagonalen Prisma's, abschied. Wurde das Fluoraluminium mit etwas Fluorchrom versetzt in einem aus Thonerde gefertigten

(1) Compt. rend. XLVI, 920; im Ausz. Instit. 1858, 175. — (2) Compt. rend. XLVI, 764; Instit. 1858, 138; Rép. chim. pure I, 16; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 55; J. pr. Chem. LXXIV, 157; Dingl. pol. J. CXLVIII, 372; Jahrb. Min. 1858, 578.

Krystallisation.

Tiegel, welcher noch ein Platinschälchen mit Borsäure enthielt, erhitzt, so krystallisirte violettrother *Rubin* oder (manchmal zugleich mit dem letzteren) blauer *Saphir* (unentschieden ist gelassen, ob die verschiedene Färbung auf verschiedenem Gehalt an Chromoxyd oder auf dem Gehalt an einer anderen Oxydationsstufe des Chroms beruht; bei sehr grofsem Gehalt an Chromoxyd zeigen die Krystalle die grüne Farbe des Ouwarowit's). Aus Eisenfluorid und Borsäure entstehen in derselben Weise nadelförmige Aggregate von Regulär-Octaëdern aus *Magneteisen* (das zunächst entstehende Eisenoxyd wird bei der hohen Temperatur des Versuchs zu Fe_3O_4 reducirt). Wie die Thonerde läfst sich auch die *Zirkonerde* krystallisirt erhalten; sie bildet kleine dendritenartig verwachsene, in concentrirter Schwefelsäure unlösliche, durch schmelzendes saures schwefels. Kali angreifbare Krystalle. Auch Uranyl-, Titan- und Zinnfluorid gaben bei gleicher Einwirkung auf Borsäure Krystalle, die noch nicht genauer untersucht wurden. Ein Gemenge von Fluroraluminium und Fluorberyllium gab bei Einwirkung auf Borsäure Krystalle von *Chrysoberyll* (*Cymophan*); ein Gemenge von Fluoraluminium und Fluorzink Krystalle von *Thonerde-Zinkoxyd* (*Gahnit*) in deutlichen Regulär-Octaëdern. — Fluoraluminiumdämpfe geben bei der Einwirkung auf Kieselsäure Krystalle von *Staurolith* ($2\,Al_2O_3$, SiO_3); dieselben Krystalle bilden sich bei Einwirkung von Fluorsilicium auf Thonerde in starker Hitze. Die Einwirkung von Fluorsilicium auf Zirkonerde giebt kleine Krystalle von *Zirkon*. Bei Einwirkung der Dämpfe von Fluoraluminium und Fluorberyllium auf Kieselsäure wurden hexagonale Blätter von grofser Härte, aber von einer von der des Smaragds verschiedenen Zusammensetzung erhalten.

Krystallographie.

Bezüglich der Untersuchungen Ditscheiner's (1) über die Zonenflächen, Kenngott's (2) über die Gestal-

(1) Wien. Acad. Ber. XXVIII, 201. — (2) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. XI, 497.

tengruppen der Krystallspecies, und W. H. Miller's (1) krystallographischer Untersuchungen (Bestimmung der Flächen an triklinometrischen Krystallen; Ermittelung der Richtung einer Zonenaxe) müssen wir auf die Abhandlungen verweisen; Miller beschrieb auch ein, der von Casamajor (2) angegebenen Vorrichtung ähnliches, aber leichter zu gebrauchendes Surrogat für ein Reflexionsgoniometer. Krystallographie.

Die Kenntnifs der Krystallformen chemischer Producte ist namentlich durch Grailich bereichert worden, welcher bei den von ihm ausgeführten und geleiteten Untersuchungen (3) über die physikalischen und zwar zunächst die optischen Eigenschaften krystallisirter Körper für viele künstlich dargestellte Krystalle Angaben über die Formverhältnisse derselben mitgetheilt hat. Kobell (4) hat seine stauroscopischen Untersuchungen (5) solcher Krystalle fortgesetzt, und Descloizeaux (6) für viele doppelbrechende Krystalle, künstlich darzustellende wie natürlich vorkommende, die Art der Doppelbrechung und die Brechungsindices untersucht.

Gaudin hat seine Ansichten über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform (7) an weiteren Beispielen erläutert (8). R. Hermann (9) machte weitere Mittheilungen über Heteromerie und heteromere Mineralien. Wir verweisen auf die Abhandlungen. Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

---

(1) Phil. Mag. [4] XV, 512. — (2) Jahresber. f. 1857, 3. — (3) Krystallographisch-optische Untersuchungen von J. Grailich, Wien und Olmüz 1858; Untersuchungen über die physikalischen Verhältnisse krystallisirter Körper von J. Grailich und V. v. Lang in Wien. Acad. Ber. XXVII, 3. — (4) Gelehrte Anzeigen d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. 1858, Nr. 31 u. 32; J. pr. Chem. LXXIII, 385. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1855, 140; f. 1856, 156. — (6) Instit. 1858, 111. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1857, 4. — (8) Instit. 1858, 409. — (9) J. pr. Chem. LXXIV, 257. Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1149; f. 1852, 827; f. 1857, 652.

Wägen.

Ueber die beste Substanz (er empfiehlt Argentan), Gestalt und Anordnung solcher Gewichte, die zu chemischen Analysen gebraucht werden, wie auch über die Construction analytischer Wagen, hat F. Mohr (1) Mittheilungen gemacht. Ueber die Bestimmung sehr kleiner Gewichte durch die Beobachtung, wie weit ein (als Zeigerwage dienender) dünner Glasfaden durch die angehängte Last aus der horizontalen Lage gebogen wird, haben A. Mac Mayer (2) und J. L. Riddell (3) Mittheilungen gemacht. H. Schwarz (4) beschrieb eine s. g. Volumenwage, die das Gewicht eines auf den Teller eines Nicholson'schen Aräometers zu legenden Körpers aus der Niveauveränderung des Wassers, in welchem das Aräometer schwimmt, bestimmen lassen soll.

Mène (5) empfiehlt, um das zeitraubende Trocknen von Niederschlägen zu umgehen, ihr Gewicht in der Art zu ermitteln, dafs der Niederschlag noch feucht in ein Stöpselglas gebracht wird, welches dann mit Wasser (oder der andern, den Niederschlag feuchtenden Flüssigkeit) gefüllt und gewogen wird; die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem des mit reinem Wasser gefüllten Glases soll das Gewicht des Niederschlags ergeben. Bei diesem, von Mène als genau und fördernd betrachteten Verfahren ist das Gewicht der Flüssigkeit, die von dem Niederschlag verdrängt wird, unberücksichtigt gelassen.

---

(1) Dingl. pol. J. CXLVII, 368. Der von Mohr gemachte Vorschlag, die Wage mit der mittleren Schneide nach oben an einen Magnet aufzuhängen, war schon von Herapath (New Annals of Philos. II, 291; Gehler's phys. Wörterb., neue Bearbeitung X, 24) gemacht. — (2) Sill. Am. J. [2] XXV, 39; Instit. 1858, 140. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVI, 71. — (4) Dingl. pol. J. CXLIX, 447. — (5) Compt. rend. XLVI, 1268; J. pharm. [3] XXXIV, 260; J. pr. Chem. LXXIV, 445.

Bestimmung des spec. Gew. fester u. flüssiger Körper.

H. Schiff (1) empfahl als ein bequemes und in den meisten Fällen hinreichend genaues Verfahren zur Bestimmung des spec. Gewichts fester Körper, eine mäfsig weite cylindrische, in Cubikcentimeter getheilte Glasröhre theilweise mit einer den festen Körper nicht auflösenden Flüssigkeit (2) zu füllen, das Gewicht des Apparats und den Stand der Flüssigkeit in demselben zu bestimmen, den festen Körper in Form eines groben Pulvers durch einen in der Axe der Glasröhre befestigten Trichter einzufüllen, und aus der Gewichtszunahme des Apparats auf das Gewicht des eingefüllten festen Körpers, aus der Veränderung des Standes der Flüssigkeit auf das Volum desselben zu schliefsen; der Quotient aus dem Volum (in CC.) in das Gewicht (in Grm.) giebt das spec. Gew. des festen Körpers. Dem festen Körper adhärirende Luftblasen sollen sich nach Schiff bald durch leichtes Erschüttern des Apparats oder mittelst eines mit Quecksilber und Sublimat eingeriebenen Eisendrahts entfernen lassen (3). — Weiter hat Schiff als Resultat seiner Erfahrung mitgetheilt (4), dafs das spec. Gewicht einer Substanz, unter sonst gleichen Umständen, höher gefunden wird, wenn die Substanz im Zustande feinerer Zertheilung oder wenn von ihr eine gröfsere Menge bei dem Versuch angewendet wird (5); bezüglich der von ihm versuchten Erklärung verweisen wir auf die Abhandlung.

(1) Ann. Ch. Pharm. CVII, 59; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 701; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 129; J. pr. Chem. LXXV, 380; Cimento VIII, 235. Dasselbe Verfahren zur Bestimmung des spec. Gewichts fester Körper hat dann auch G. Osann beschrieben (aus d. Verhandl. d. Würzburger phys.-med. Gesellsch. vom 5. Febr. 1859 in Chem. Centr. 1859, 118; Pogg. Ann. CVI, 334; Dingl. pol. J. CLI, 396). — (2) Als eine oft, z. B. zur Bestimmung des spec. Gewichts von Salzen, vortheilhaft anwendbare Flüssigkeit empfiehlt Schiff die jetzt im Handel als s. g. Benzin vorkommende Mischung von Kohlenwasserstoffen. — (3) Bei vielen Substanzen dürften zum Wegschaffen der adhärirenden Luft diese Mittel nicht genügen. — (4) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 29. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 37 f.

Bestimmung des spec. Gew. fester u. flüssiger Körper.

A. Meyer (1) empfiehlt für die Bestimmung des spec. Gewichts fester Körper, aus einem Gefäfs mittelst eines gleichschenkeligen Hebers einen Theil des darin enthaltenen Wassers auslaufen zu lassen, wenn der Heber nicht mehr fliefst (bei unverrückter Stellung desselben) den zu untersuchenden festen Körper in jenem Gefäfs einzutauchen, und das nun durch den Heber abfliefsende Wasser für sich zu sammeln, zu messen, und so das Volum des festen Körpers zu bestimmen. Eine ähnliche Vorrichtung zur Ermittelung des spec. Gewichts für technische Zwecke hat H. Schwarz (2) angegeben.

Spacowsky (3) empfiehlt zur Herstellung gröfserer Mengen Flüssigkeit (verdünnter Schwefelsäure z. B.) von bestimmtem spec. Gew., an eine Wage ein aus Platin bestehendes verschliefsbares Gefäfs und andererseits ein dasselbe äquilibrirendes Gegengewicht aus demselben Metall zu hängen, das Gefäfs mit einmal in kleinerer Menge bereiteter Flüssigkeit vom gewünschten spec. Gewicht zu füllen, dann es und das Gegengewicht in die in gröfserer Menge darzustellende Flüssigkeit einzutauchen und die Mischung der letzteren abzuändern, bis wieder das Gleichgewicht an der Wage hergestellt ist. Die obere Wandung des Gefäfses soll so dünn sein, dafs sie bei Volumänderungen der eingeschlossenen Flüssigkeit durch Temperaturwechsel elastisch nachgiebt; so soll weitere Berücksichtigung der Temperatur bei der Darstellung der gröfseren Menge Flüssigkeit unnöthig gemacht werden.

Ausdehnung.

F. Pfaff (4) hat Untersuchungen über die Ausdehnung der Krystalle durch die Wärme angestellt. Die Ausdehnung wurde gemessen durch die Drehung eines kleinen Spiegels, welcher an dem einen Ende eines mit dem andern

(1) Compt. rend. XLVII, 999. — (2) Dingl. pol. J. CXLIX, 448. Vgl. Jahresber. f. 1856, 20. — (3) Compt. rend. XLVI, 1113. — (4) Pogg. Ann. CIV, 171.

Ende den Krystall berührenden Hebels befestigt war; diese Drehung wurde gemessen durch die Verschiebung des durch ein Fernrohr beobachteten Spiegelbildes einer entfernt angebrachten Scale. Ohne auf die Einzelnheiten bezüglich der Anstellung der Versuche näher einzugehen, theilen wir hier die Resultate mit. Es wurde gefunden (fast stets im Mittel zweier nahezu übereinstimmenden Versuche) die lineare Ausdehnung zwischen 0 und 100° für folgende regulär-krystallisirende Substanzen (1) : Ausdehnung.

Granat	Schwefelkies	Magneteisen	Bleiglanz	Flufsspath
0,0008478	0,0010084	0,0009540	0,0018594	0,0019504

Für folgende quadratisch oder hexagonal krystallisirende Substanzen, *c* in der Richtung der Hauptaxe, *a* in der einer Nebenaxe (ein — vor dem Ausdehnungscoëfficienten bedeutet Contraction) :

	c	*a*		*c*	*a*
Zinnstein :	0,0004860;	0,0004526	Corund :	0,0006876;	0,0006551
Vesuvian :	0,0007872	0,0009629	Quarz :	0,0008073	0,0015147
Zirkon :	0,0006264	0,0011054	Turmalin :	0,0009369	0,0007732
Beryll :	0,0001721	— 0,0000182	Kalkspath :	0,0026261	— 0,0008105

Thilorier hatte bekanntlich gefunden, dafs die flüssige Kohlensäure zwischen 0 und + 30° sich etwa 4 mal stärker ausdehne, als Luft. Nach Drion (2) scheint ganz allgemein der Ausdehnungscoëfficient von Flüssigkeiten bei dem Erhitzen derselben über ihren Siedepunkt sehr rasch zuzunehmen und bei Temperaturen, welche denen nahe liegen wo die Flüssigkeiten in sehr begrenzten Räumen sich ganz in Dampf verwandeln, den der Luft zu übersteigen. Er

(1) H. Kopp hatte früher (Jahresber. f. 1851, 53) die cubische Ausdehnung für mehrere der hier genannten Substanzen bestimmt. Aus den von ihm gefundenen Resultaten ergiebt sich die lineare Ausdehnung für 0 bis 100° für folgende regulär krystallisirte Körper (für welche die lineare Ausdehnung = $^1/_3$ der cubischen gesetzt werden kann) : Schwefelkies 0,0011; Magneteisen 0,00097; Bleiglanz 0,0028; Flufsspath 0,0021. Die cubische Ausdehnung des Zinnsteins fand H. Kopp 0,0016 = 3 . 0,00053. — (2) Compt. rend. XLVI, 1235; Instit. 1858, 206; Pogg. Ann. CV, 158.

fand in einem Apparat, welcher die Ausdehnung weit über den Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit zu messen gestattete, den scheinbaren (für die Ausdehnung des Glases nicht berichtigten) Ausdehnungscoëfficient für 1° (stets bezogen auf das Volum bei der niedrigeren Temperatur):

Bei Chloräthyl (dessen Ausdehnungscoëfficient bei 0° nach Pierre = 0,00157 ist):

zwischen	121 u. 128°	128 u. 134°	144,5 u. 149,25°
	0,00360	0,00421	0,00553;

bei *schwefliger Säure* (welche zwischen 0 und 18° den mittleren Ausdehnungscoëfficient 0,00193 hat):

zwischen	91 u. 99,5°	108,5 u. 115,5°	116 u. 122°	122 u. 127°
	0,00368	0,00463	0,00588	0,00600.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht.

H. Schiff hat Untersuchungen über die spec. Volume einiger Reihen anorganischer Verbindungen mitgetheilt. In einer ersten Abhandlung (1) bespricht er namentlich die spec. Volume der Vitriole $MO, SO_3 + 7 HO$, der schwefels. Doppelsalze von Metallen aus der Magnesiumgruppe $MO, SO_3 + AlkO, SO_3 + 6 HO$ (wo $Alk = K$ oder NH_4) und der Alaune $M_2O_3, 3 SO_3 + AlkO, SO_3 + 24 HO$ (2), sodann auch die spec. Volume isomorpher oder ähnlich constituirter Verbindungen im Allgemeinen. Von den Einzelnheiten des durch Schiff für diese Untersuchungen zusammengestellten Materials, für welches er die Resultate früher von Andern und nach dem S. 5 besprochenen Verfahren von ihm selbst ausgeführter Bestimmungen des spec. Gewichts benutzt hat,

(1) Ann. Ch. Pharm. CVII, 64; die allgemeineren Resultate auch Chem. Centr. 1858, 726; Rép. chim. pure I, 9. — (2) Wir behalten hier und im Folgenden die noch gebräuchlicheren Formeln für die schwefels. Salze und Doppelsalze bei; Schiff giebt sie allgemein bezogen auf s. g. Schwefelsäurehydrat = $S_2H_2O_8$, wo H_2 durch ein oder mehrere Metalle vertreten sein kann, und er hebt namentlich hervor, welche Vortheile für die Uebersichtlichkeit der Formeln mit letzterer Schreibweise für die Fälle verbunden sind, wo mehrere isomorphe Metalle sich gleichzeitig in einem Salze finden.

geben wir hier diese letzteren Bestimmungen (1). Schiff fand das sp. Gew. für :

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht.

$MgO, SO_3 + 7 HO$	1,685	$MgO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6 HO$	1,680
$ZnO, SO_3 + 7 HO$	1,953	$MgO, SO_3 + KO, SO_3 + 6 HO$	1,995
$NiO, SO_3 + 7 HO$	1,981	$ZnO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6 HO$	1,910
$CoO, SO_3 + 7 HO$	1,924	$ZnO, SO_3 + KO, SO_3 + 6 HO$	2,158
$FeO, SO_3 + 7 HO$	1,884	$CoO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6 HO$	1,873
KO, SO_3	2,653	$CoO, SO_3 + KO, SO_3 + 6 HO$	2,154
NH_4O, SO_3	1,628	$FeO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6 HO$	1,818
$NH_4O, HO, 2 SO_3$	1,787	$FeO, SO_3 + KO, SO_3 + 6 HO$	2,189
$NH_4O, KO, 2 SO_3$	2,280	$CdO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6 HO$	2,073
KO, CrO_3	2,691	$CdO, SO_3 + KO, SO_3 + 6 HO$	2,488
$KO, 2 CrO_3$	2,721	$CuO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6 HO$	1,931
$NH_4O, 2 CrO_3$	2,367	$CuO, SO_3 + KO, SO_3 + 6 HO$	2,187
		$Al_2O_3, 3 SO_3 + KO, SO_3 + 24 HO$	1,722
$CuCl, KCl + 2 HO$	2,412	$Al_2O_3, 3 SO_3 + NH_4O, SO_3 + 24 HO$	1,621
$CuCl, NH_4Cl + 2 HO$	1,789	$Al_2O_3, 3 SO_3 + NaO, SO_3 + 24 HO$	1,641
		$Cr_2O_3, 3 SO_3 + KO, SO_3 + 24 HO$	1,845
$KO, HO, 2 CO_2$	2,158		
$NH_4O, HO, 2 CO_2$	1,573		

Unter den allgemeineren Resultaten, welche Schiff aus der Discussion der von ihm zusammengestellten Beobachtungen folgert, heben wir nachstehende hervor. Für die Vitriole $MO, SO_3 + 7 HO$ ergab sich, bei theilweise verschiedener Krystallform derselben, sehr annähernde Uebereinstimmung im spec. Vol., welches für diese Reihe von Salzen = 73 zu setzen wäre. Auch bei den Alaunen

(1) Wir verweisen auf die Abhandlung bezüglich der Bestimmungen des spec. Gewichts für solche Salze und Doppelsalze, welche isomorphe Metalle gemischt enthielten. Schiff entwickelt, wie für solche gemischte Salze (z. B. für gemischte Vitriole $MO, SO_3 + 7 HO$ oder Doppelsalze $MO, SO_3 + AlkO, SO_3 + 6 HO$ oder Alaune $M_2O_3, 3 SO_3 + AlkO, SO_3 + 24 HO$), in welchen Ein Bestandtheil (M oder Alk) durch zwei isomorphe, qualitativ bekannte Metalle (von verschiedenem Atomgewicht) repräsentirt ist, auf das Mengenverhältniſs dieser Metalle lediglich aus der Bestimmung des Schwefelsäuregehalts des gemischten Salzes geschlossen werden kann.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht.

M_2O_3, $3 SO_3$ + AlkO, SO_3 + 24 HO ergab sich nahezu Gleichheit des spec. Volums, welches für diese Doppelsalze = 278 zu setzen wäre (1). Erheblichere Abweichungen in den spec. Volumen ergaben sich für die schwefels. Doppelsalze der Metalle der Magnesiumgruppe, MO, SO_3 + AlkO, SO_3 + 6 HO; es schwanken hier die spec. Volume, wie sie Schiff ableitet, zwischen 100 und 108; von dem mittleren Werth 104 weichen nach ihm die spec. Volume des Kali- und des Ammoniak-Doppelsalzes desselben Metalls der Magnesiumgruppe um nahezu gleichviel, aber in entgegengesetztem Sinne, ab (das spec. Vol. des Ammoniakdoppelsalzes sei nahezu um ebensoviel gröfser als 104, wie das spec. Vol. des entsprechenden Kalidoppelsalzes kleiner). Schiff bespricht u. a. noch die Abweichungen in den spec. Volumen einzelner isomorpher Substanzen, und namentlich, dafs isomorphe Kalium- und Ammoniumverbindungen bei grofser Uebereinstimmung der Formen erhebliche Differenzen in den spec. Volumen zeigen können (2); es habe dann sehr oft die Ammoniumverbindung ein grö-

(1) Bei diesen beiden Klassen von Salzen kann nach Schiff, wenn Ein Bestandtheil derselben durch zwei bekannte isomorphe Metalle repräsentirt ist, auf das Mengenverhältnifs dieser Metalle aus dem spec. Gew. geschlossen werden, sofern man durch Multiplication des spec. Gew. bei den Vitriolen mit 78, bei den Alaunen mit 278 das Atomgewicht des Salzes erhält und dieses Atomgewicht auf jenes Mengenverhältnifs schliefsen läfst (das Atomgewicht von MgO, SO_3 + 7 HO ist z. B. = 123, das von ZnO, SO_3 + 7 HO = 143,6, das von $(Mg_{1/2}Zn_{1/2})O$, SO_3 + 7 HO = 133,3, das von $(Mg_{5/8}Zn_{3/8})O$, SO_3 + 7 HO = 130,7 u. s. f.). — (2) Schiff folgert dies namentlich aus den spec. Volumen, wie sie sich aus seinen oben angegebenen Bestimmungen der spec. Gewichte für CuCl, KCl + 2 HO u. CuCl, NH_4Cl + 2 HO und für KO, SO_3 u. NH_4O, SO_3 ableiten. H. Kopp (Ann. Ch. Pharm. CVII, 90) hat bemerkt, dafs nach seinen Bestimmungen des spec. Gew. für CuCl, KCl + 2 HO zu 2,359 und für CuCl, NH_4Cl + 2 HO zu 1,977 sich die spec. Volume dieser isomorphen Doppelsalze viel näher übereinstimmend berechnen. (Auch für NH_4O, SO_3 fand ich das spec. Gew. von Schiff's Bestimmung erheblich abweichend, in mehrmals wiederholten Versuchen mit verschiedenen Präparaten 1,76 bis 1,78. *Kp.*)

fseres spec. Volum als die entsprechende Kaliumverbindung.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht.

In einer zweiten Abhandlung (1) betrachtet Schiff die spec. Volume von Chlor-, Brom- und Jodverbindungen. Die von ihm hier mitgetheilten neuen Bestimmungen des spec. Gewichts solcher Verbindungen sind :

KCl	1,995	BaBr	4,23	AgCl	5,517
KJ	2,850	BaBr + 2 HO	3,690	AgJ	5,85
NaCl	2,148	CaCl	2,205	Cu_2Cl	3,70
		CaFl	3,138	Cu_2J	4,41
NH_4Cl	1,522	HgCl	5,320	PbCl	5,78
BaCl	3,82	HgJ	5,91	PbJ	6,07
BaCl + 2 HO	3,052	Hg_2Cl	6,56	NiCl	2,56

Die Discussion der spec. Volume, welche sich aus diesen Bestimmungen, aus den für andere hierhergehörige Verbindungen von anderen Forschern gefundenen und auch aus den von Schiff indirect aus den Beobachtungen an Lösungen abgeleiteten (vgl. S. 36) spec. Gewichten ergeben, führt Schiff zu den Resultaten : Viele Chloride (HCl, PbCl, FeCl, CaCl, NiCl, HgCl, AgCl, Cu_2Cl, SrCl, NaCl, BaCl) haben nahezu übereinstimmende spec. Volume (24 bis 27), während einzelne Chlormetalle (Hg_2Cl, KCl, NH_4Cl) erheblich gröfsere spec. Volume (35 bis 37) ergeben. Bei den Brom- und bei den Jodverbindungen zeigt sich in den spec. Volumen weniger Uebereinstimmung. Das spec. Vol. eines Brommetalls ist im Allgemeinen nicht das Mittel aus den spec. Volumen des entsprechenden Chlor- und Jodmetalls, sondern kommt dem des ersteren näher als dem des letzteren.

Ueber Molecular- u. Atomgewichte.

Cannizzaro (2) hat Betrachtungen über die Molecu-

(1) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 21; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 114; einige der Resultate auch Rép. chim. pure I, 160. — (2) Cimento VII, 321; über die Unterscheidung der Molecular- und der Atomgewichte specieller Liguria medica, Giornale de scienze mediche e naturali, 1858, Nr. 5 u. 6; im Ausz. Rép. chim. pure I, 201.

Ueber Molecular- u. Atomgewichte.

largewichte und die Atomgewichte der Körper veröffentlicht. Der Ansicht zustimmend, dafs in gleichen Volumen gasförmiger Körper bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viel Molecule (die aus gleichartigen oder ungleichartigen Atomen bestehen können) enthalten seien, bestimmt er die Moleculargewichte aus den Gas- oder Dampfdichten (1) und bezieht sie auf das des Wasserstoffs = 2 (der s. g. Condensation auf 4 Vol. entsprechend). Durch Vergleichung dieser Moleculargewichte mit den Atomgewichten — den kleinsten Mengen der verschiedenen Elemente, welche in den Moleculargewichten enthalten sind —, durch Anwendung des Satzes, dafs das Product aus dem Moleculargewicht (*M*) einer (einfachen oder zusammengesetzten) Substanz in ihre spec. Wärme (*c*) bei Division mit der in dem Moleculargewicht enthaltenen Zahl (*n*) elementarer Atome einen nahezu constanten Quotient $\left(\frac{M \cdot c}{n} = \right.$ 6 bis 7) gebe, und durch die Verfolgung von Analogien, die er ausführlich darlegt, kommt Cannizzaro zu dem Resultate, dafs es Elemente giebt, bei welchen das Atomgewicht = der Hälfte des Moleculargewichts ist (so z. B. H mit dem At. Gew. 1, Cl = 35,5, N = 14, P = 31, K = 39, Na = 23, Li = 7, Ag = 108), während bei andern das Atomgewicht = dem Moleculargewicht ist (z. B. bei Hg = 200, Cu = 63, Zn = 66, Pb = 207, Fe = 56, Mn = 55, Sn = 117,6, Pt = 197, Ca = 40, Mg = 24, Ba = 137 u. a.). Er schreibt die Formel des Chlorkaliums KCl, die des Quecksilberchlorids $HgCl_2$ und die des Zink-

(1) Die abnormen Condensationen im Dampfzustand, welche für einige Verbindungen gefunden waren, hatte auch Cannizzaro in derselben Weise wie Kopp und Kekulé (vgl. Jahresber. f. 1857, 61), unabhängig von diesen, aus einem Zerfallen dieser Verbindungen bei höherer Temperatur erklärt (Cimento VI, 428; vgl. daselbst VII, 375 u. VIII, 71).

Ueber Molecular- u. Atomgewichte.

chlorids $ZnCl_2$; er vergleicht das Kalium und die mit ihm zu Einer Gruppe gehörigen Metalle mit den einatomigen organischen Radicalen, Aethyl z. B., das Quecksilber und das Zink so wie die mit ihm zusammengestellten Metalle mit den zweiatomigen Radicalen, wie z. B. Aethylen. Das Siliciumchlorid betrachtet er als $SiCl_4$, das Eisenchlorid als Fe_2Cl_6. Für einzelne Metalle (Hg und Cu z. B. in dem Chlorür und Chlorid) tritt er der Ansicht bei, dafs sie in verschiedenen Verbindungen mit demselben anderen Element verschiedene Atomgewichte haben können. Wir müssen bezüglich der Begründung der von Cannizzaro als die richtigen betrachteten Atomgewichte auf die, einen erschöpfenderen Auszug nicht zulassende Abhandlung verweisen. Ebenso bezüglich Odling's (1) Abhandlung über die Atomgewichte des Sauerstoffs und des Wassers, worin die Gründe dafür, dafs das Atomgewicht des Sauerstoffs O = 16 und das des Wassers H_2O = 18 zu setzen sei, ausführlich dargelegt werden, und bezüglich einer Abhandlung desselben Forschers über die Aequivalentenlehre (2), worin er die Aequivalenzverhältnisse einfacher und zusammengesetzter Körper, die Lehre von den mehratomigen Substanzen, die Frage ob demselben Element mehrere Aequivalentgewichte zuzuschreiben seien, u. a. erörtert. Erörterungen dieser Gegenstände finden sich namentlich auch in Griffin's S. 28 erwähnter Schrift.

Regelmäſsigkeiten in den Atomgewichten der Elemente.

Dumas (3) giebt, in Fortsetzung seiner früheren Mittheilung (4), an, dafs unter den Elementen, deren Aequivalentgewichte er untersuchte, 22 als Aequivalentgewicht ein Multiplum von dem des Wasserstoffs nach ganzen Zahlen haben :

O = 8; S = 16; Se = 40; Te = 64; N = 14; P = 31; As = 75; Sb = 122; Bi = 214; Fl = 19; Br = 80; J = 127; C = 6; Si = 14; Mo = 48; W = 92; Li = 7; Na = 23; Ca = 20; Fe = 28; Cd = 56; Sn = 59;

(1) Chem. Soc. Qu. J. XI, 107. — (2) Phil. Mag. [4] XVI, 37. — (3) Compt. rend. XLVI, 951; Instit. 1858, 182; Cimento VIII, 14; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 324; im Ausz. Rép. chim. pure I, 7; Chem. Centr. 1859, 169. — (4) Jahresber. f. 1857, 30.

Regelmäſsigkeiten in den Atomgewichten der Elemente.

7 ein Multiplum von der Hälfte des Aeq. Gew. des Wasserstoffs :

Cl = 35,5; Mg = 12,5; Mn = 27,5; Ba = 68,5; Ni = 29,5; Co = 29,5; Pb = 103,5;

3 endlich ein Multiplum von dem Viertel des Aeq. Gew. des Wasserstoffs :

Al = 13,75; Sr = 43,75; Zn = 32,75.

Die (erst 1859 veröffentlichten) Einzelresultate der Bestimmungen weisen nach Dumas mit Sicherheit auf Zahlen dieser Reihen, und nicht etwa auf zwischenliegende (Multipla noch kleinerer Bruchtheile von dem Aeq. Gew. des Wasserstoffs) hin (1).

Dumas hebt noch hervor, daſs die Aeq. Gewichte von N u. Fl, P u. Cl, As u. Br, Sb u. J um dieselbe Gröſse (5, bei P u. Cl 4,5) differiren. In einer späteren Mittheilung (2) erörtert er eingehender, daſs die Glieder verschiedener Familien von Elementen in mehreren Fällen gleiche Differenzen der Aequivalentgewichte zeigen, und daſs dasselbe bei der Vergleichung zusammengesetzter, die Rolle von Elementen spielender Substanzen (der dem Ammonium und der dem Methyl homologen Körper z. B.) statt hat; er vergleicht namentlich (für gewisse Elemente jetzt das Aeq. Gewicht anders annehmend als vorher):

Fl = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127		Diff. = 5
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122		
Mg = 12,25	Ca = 20	Sr = 43,75	Ba = 68,5	Pb = 103,5	Diff. = 4
O = 8	S = 16	Se = 39,75	Te = 64,5	Os = 99,5	
NH_4 = 18	NC_2H_6 = 32	NC_4H_8 = 46	NC_6H_{10} = 60		Diff. = 3
C_2H_3 = 15	C_4H_5 = 29	C_6H_7 = 43	C_8H_9 = 57		

(1) Cannizzaro (Cimento VIII, 16) bemerkt, daſs es wohl richtiger sei, statt der Aequivalentgewichte die Atomgewichte der Elemente zu vergleichen, und daſs, wenn man die letzteren so annimmt wie er es (vgl. S. 11 ff.) zu begründen suchte, die Atomgewichte aller hier genannten Elemente Multipla nach ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs sind, mit Ausnahme von Cl (35,5), Al (27,5), Sr (87,5), Zn (65,5), deren Atomgewichte dann Multipla von der Hälfte des Atomgewichts des Wasserstoffs werden. — (2) Compt. rend. XLVII, 1026; Instit. 1859, 2; im Ausz. Rép. chim. pure I, 197; Anzeige der Resultate Ann. Ch. Pharm. CIX, 376; Chem. Centr. 1859, 170.

Dumas knüpft hieran Betrachtungen darüber, inwiefern die s. g. chemischen Elemente als wirklich einfache oder nur als unzerlegbare Substanzen zu betrachten seien; wir verweisen bezüglich dieser Betrachtungen auf die Abhandlung (1), und geben nur das Resumé derselben, wie es Dumas selbst fafst : die Zerlegung der in den drei Naturreichen vorkommenden Körper führt zur Kenntnifs gewisser Radicale, die sich in natürliche Familien ordnen lassen; diese Familien, sowohl die der organischen (zerlegbaren) als die der unorganischen (unzerlegbaren) Radicale zeigen unbestreitbar Analogien; letztere Radicale sind, wenn überhaupt zerlegbar, es nicht für die jetzt zu Gebote stehenden Hülfsmittel, aber nach den Analogien derselben mit den zerlegbaren Radicalen ist es noch eine offene Frage, ob nicht auch sie zusammengesetzt sind.

Darüber, ob man die s. g. chemischen Elemente mit Recht als wirklich einfache Körper betrachten, oder ob man sie etwa als durch die Art der Condensation unterschiedene Modificationen einer und derselben Materie oder als Verbindungen aus unbekannten Bestandtheilen ansehen dürfe, hat Despretz (2) Versuche angestellt und diese sammt seinen Schlufsfolgerungen aus den Resultaten mitgetheilt. Schwefels. Kupferoxyd gab bei der Electrolyse der wässerigen Lösung zu Anfang und zu Ende der Operation ausgeschiedenes Kupfer von denselben Eigenschaften. Ebenso gab schwefels. Kupferoxyd bei der fractionirten Zersetzung durch Schwefelwasserstoff oder durch kohlens. Natron Producte, die zu Anfang und am Ende der Operation identisch waren; ebenso salpeters. Bleioxyd bei der fractionirten Fällung mit kohlens. Natron. Das Blei, welches sich bei der Electrolyse einer Bleilösung an der nega- Ueber die Natur der s. g. chem. Elemente.

(1) Vollständig zusammengestellt und mit den ausführlicheren Angaben der experimentalen Forschungen über die Aeq.-Gewichte sind Dumas Untersuchungen 1859 (Ann. ch. phys. [3] LV, 129) veröffentlicht worden. — (2) Compt. rend. XLVII, 746; Instit. 1858, 388; Cimento VIII, 307.

Ueber die Natur der s. g. chem. Elemente.

tiven Electrode ausschied, wurde als identisch befunden mit dem Blei, welches aus dem gleichzeitig an der positiven Electrode abgesetzten Bleihyperoxyd dargestellt war. Als die Polenden einer starken galvanischen Batterie während einiger Zeit in schmelzendes Blei getaucht waren, so dafs der Strom durch das geschmolzene Metall ging, und nachher das das positive und das das negative Polende berührende Metall besonders untersucht wurden, wurden beide Proben als identisch mit gewöhnlichem Blei befunden. Die Producte der fractionirten Destillation von Zink waren untereinander nicht verschieden; dasselbe wurde bei der fractionirten Destillation von Cadmium gefunden. Unter dem Einflufs electrischer Funken, die ein mächtiger Inductionsapparat gab und durch welche Ammoniakgas rasch eine vollständige, ölbildendes Gas langsamer eine unvollständige Zersetzung erlitt, blieben Sauerstoffgas und Stickgas ungeändert in ihrem anfänglichen Volum. Als die Funken eines solchen Inductionsapparats zwischen zwei Spitzen von Platin oder Eisen in der Toricelli'schen Leere übersprangen, unter Erhitzung der Metallspitzen bis zum heftigsten Glühen und zur Verflüchtigung von Platin, war kein Freiwerden eines gasförmigen Körpers bemerkbar. Despretz glaubt aus diesen Versuchen schliefsen zu dürfen : die der Untersuchung unterworfenen Metalle bestehen jedes aus einer eigenthümlichen, wirklich elementaren, in ihren Eigenschaften nicht veränderbaren Materie; Sauerstoff, Stickstoff und die Metalle dürfen nicht als Condensations-Modificationen von Wasserstoff oder einem specifisch-leichteren Gas betrachtet werden; die Metalle seien keineswegs dieselbe Materie, nur in verschiedenen Molecularzuständen; was hier für einzelne Elemente nachgewiesen worden sei, könne als für alle chemischen Elemente dargethan betrachtet werden. — Dumas (1) hat besprochen,

(1) Compt. rend. XLVIII, 139. Vgl. auch Chevreul's Bemerkungen Compt. rend. XLVIII, 142, ferner die Bemerkungen N. Arch. ph. nat. IV, 88 und die in Rép. chim. pure I, 157.

wie wenig die von Despretz in Anwendung gebrachten Hülfsmittel der Aufgabe, die s. g. chemischen Elemente zu zerlegen, gewachsen waren, und dafs solche Versuche nicht beweisen, die jetzt nicht zerlegbaren Substanzen seien überhaupt unzerlegbar. Despretz (1) hat die Richtung seiner Untersuchungen vertheidigt. Wir heben aus dieser neuen Mittheilung nur hervor, dafs er bei der Weifsglühhitze eines Ofens, und rascher noch bei der durch einen starken galvanischen Strom (von 600 Bunsen'schen Elementen) hervorgebrachten Glühhitze Kupfer, Wismuth und Silber im Wasserstoffstrom verflüchtigt hat, und dafs die verflüchtigten Metalle noch dieselben Verbindungen ergaben wie die ursprünglichen; ferner dafs er für Eisen, Kupfer, Wismuth und Silber constatirte, dafs diese Metalle bis zum Weifsglühen erhitzt kein Wasserstoff- noch ein anderes Gas ausgeben. Im Uebrigen verweisen wir, auch was Despretz' Bemerkungen gegen Dumas' Betrachtungsweise der s. g. chemischen Elemente bezüglich ihrer Atomgewichte (2) betrifft, auf den Aufsatz selbst, und ebenso, was Dumas' Entgegnung (3) betrifft, auf diese. Ueber die Natur der s. g. chem. Elemente.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

Nièpce de Saint-Victor hat eine Reihe von Aufsätzen (den ersten bereits 1857) veröffentlicht, in welchen er die Ansicht entwickelt, dafs in gewissen Körpern, die der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt werden, eine Anhäufung der Wirksamkeit des letzteren (*emmagasinement de la lumière*) stattfinden kann (4), so dafs diese Kör-

(1) Compt. rend. XLVIII, 362. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 30 ff.; diesen Jahresber., 18 ff. — (3) Compt. rend. XLVIII, 372. — (4) Es erinnert diese Ansicht an die Schlufsfolgerungen, welche Draper bezüglich der Einwirkung, die Sonnenlicht auf Chlorgas ausübe, gezogen hatte; vgl. Jahresber. f. 1857, 46 f.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

per dann in der Dunkelheit auf lichtempfindliche Substanzen bei unmittelbarer Berührung oder selbst in einiger Entfernung einwirken können. Wir heben hier unter seinen zahlreichen Versuchen nur diejenigen hervor, welche in Beziehung auf dieses Resultat als die erheblichsten erscheinen.

In einem ersten Aufsatz (1) theilte er mit, dafs ein Kupferstich, wenn er nach längerer Aufbewahrung im Dunkeln zur Hälfte dem Sonnenlicht ausgesetzt wird während die andere Hälfte mit einem undurchsichtigen Schirm bedeckt bleibt, die Eigenschaft annimmt, dann auf photographisch zubereitetes Papier gelegt auf diesem ein negatives Bild der bestrahlt gewesenen Hälfte entstehen zu lassen. Mehrere andere organische Substanzen (Holz, Elfenbein, Pergament u. a.) wirken nach vorausgegangener Bestrahlung ebenso. Manche durchsichtige Substanzen (Glas- oder Krystallplatten, Firnifsschichten) hindern, zwischen den bestrahlten Kupferstich und das photographisch zubereitete Papier eingeschaltet, die Lichtwirkung des ersteren; andere (Collodion- oder Leimschichten) nicht. Die Wirksamkeit des bestrahlt gewesenen Kupferstichs läfst sich auf weifses, längere Zeit vorher im Dunkeln aufbewahrtes Papier, das man mit ersterem etwa 24 Stunden lang im Dunkeln in Berührung läfst, übertragen; das Papier bringt dann bei längerer Berührung mit photographisch zubereitetem Papier auf diesem auch ein, wenn auch weniger deutliches, Bild des Kupferstichs hervor.

In einer zweiten Mittheilung (2) beschreibt Nièpce namentlich folgende Versuche. Wird ein mehrere Tage vorher im Dunkeln aufbewahrtes weifses Papier, mit einer auf Glas oder Papier befindlichen Photographie bedeckt, dem Sonnenlicht ausgesetzt, so tritt auf jenem Papier, wenn man es dann im Dunkeln mit einer Lösung von salpeters.

(1) Compt. rend. XLV, 811; Instit. 1857, 377; Dingl. pol. J. CXLVII, 51; Cimento VII, 196. — (2) Compt. rend. XLVI, 448 u. 489; Instit. 1858, 78; Dingl. pol. J. CXLVIII, 126; J. pr. Chem. LXXIV, 238; Cimento VII, 202.

Silber behandelt, bald ein Bild jener Photographie hervor. Das Papier zeigt die Fähigkeit, nach vorausgegangener Bestrahlung auf salpeters. Silber einzuwirken, in sehr erhöhtem Grade, wenn es mit salpeters. Uranoxyd bis zu deutlich strohgelber Färbung oder mit Weinsäurelösung getränkt, dann getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt ist. (Das mit salpeters. Uranoxyd getränkte Papier giebt nach der Bestrahlung in der angegebenen Weise bei Behandlung mit saurer Goldchloridlösung sofort ein intensiv blau gefärbtes Bild; das mit Weinsäure getränkte Papier giebt mit salpeters. Silberlösung das Bild bei 30 bis 40° rascher, als bei gewöhnlicher Temperatur.) Wird Papier mit Lösung von salpeters. Uranoxyd oder Weinsäure beschrieben und den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so bringt es dann auf Papier, das mit Chlorsilber imprägnirt ist, ein Bild der Schriftzüge (sind diese grob, sogar in einem Abstand von 2 bis 3 Centimeter) hervor. Mit der Lösung von salpeters. Uranoxyd oder Weinsäure getränktes Papier behält, nach der Bestrahlung in einen dicht verschliefsbaren dünnen Weifsblechcylinder als Bekleidung der inneren Wandung desselben geschoben, seine lichtwirkende Eigenschaft lange bei; auf die Oeffnung des Cylinders gelegtes (mit Chlorsilber imprägnirtes) lichtempfindliches Papier zeigt bei gewöhnlicher Temperatur langsam (nach 24 Stunden am deutlichsten), wenn vorher einige Tropfen Wasser in die Röhre gebracht und diese zunächst verschlossen auf 40 bis 50° erwärmt wurde, hingegen sehr rasch ein Bild der Oeffnung; für einen zweiten Versuch ist eine zweite Bestrahlung des lichtwirkenden Papiers nöthig. Salpeters. Uranoxyd wird, wenn das damit getränkte Papier den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, dunkler gefärbt und unlöslich (nur in diesem Zustande reducirt es Gold- und Silbersalze), im Dunkeln allmälig wieder entfärbt und löslich (1).

Chemische Wirkungen des Lichtes.

(1) Die Zeit, während welcher ein Papier, das mit salpeters. Uranoxyd bestrichen und getrocknet ist, mit einer Photographie bedeckt den Sonnenstrahlen ausgesetzt sein mufs, damit bei nachherigem Eintauchen

Chemische Wirkungen des Lichtes.

In einem dritten Aufsatz (1) bespricht Nièpce zunächst, dafs poröse organische oder unorganische Substanzen dazu dienen können, die chemische Wirkung des Lichtes gleichsam an sich anhäufen zu lassen, dafs aber die Wirkungen einer solchen Anhäufung sich in verschiedener Weise zeigen; ein Metallsalz z. B. (mit Ausnahme von Chlor-, Jod- oder Bromsilber) zeigt Veränderung direct nur bei Anwesenheit organischer Substanz, indirect kann sich eine solche, nicht unmittelbar wahrnehmbare, auch bei Abwesenheit organischer Substanz zu erkennen geben. Wird eine Lösung von salpeters. Silberoxyd auf einer frischen Bruchfläche von Porcellan theilweise den Sonnenstrahlen eine Stunde lang ausgesetzt, theilweise mittelst eines Schirms davor geschützt, so zeigt sich keine Veränderung, aber bei Zusatz von Chlornatrium bildet das bestrahlt gewesene salpeters. Silberoxyd Chlorsilber, das sich im Dunkeln sehr bald (in zerstreutem Lichte äufserst rasch) schwärzt; auch wenn man eine mit Chlornatriumlösung benetzte frische Bruchfläche von Porcellan theilweise den Sonnenstrahlen aussetzt und dann mit salpeters. Silberoxyd behandelt, bildet sich an den bestrahlt gewesenen Stellen Chlorsilber, das sich im Dunkeln bald schwärzt. Nièpce

in eine Lösung von salpeters. Silberoxyd ein deutliches Bild erscheine, läfst sich nach O. Hagen (Berl. Acad. Ber. 1858, 290; J. pr. Chem. LXXIV, 67; Dingl. pol. J. CXLIX, 437; Chem. Centr. 1858, 764; Instit. 1858, 268) dadurch bedeutend (auf weniger als 1 Minute) abkürzen), dafs man die Fasern des Papiers, durch Entfernen des Leims durch kochendes Wasser, lockert, dafs das Uransalz keine freie Salpetersäure enthält, dafs das Uransalz frei von Verunreinigungen (namentlich Kupfer und Arsen) ist, dafs man endlich der wässerigen Lösung von salpeters. Silberoxyd etwas Alkohol oder Aether zusetzt. Hagen erklärt die Wirkung des salpeters. Uranoxyds in der Art, dafs in ihm die Basis, wie in alkoholischer Lösung des Salzes, so auch durch die Papierfaser im directen Sonnenlichte zu einer niedrigeren Oxydationsstufe werde, welche ihrerseits Silber aus salpeters. Silberoxyd reducire. — (1) Compt. rend. XLVII, 866; Instit. 1858, 398; Dingl. pol. J. CLI, 130.

giebt noch mehrere solcher Beispiele, wie auch dafür, dafs sich früher von ihm beschriebene Versuche in umgekehrter Ordnung anstellen lassen; wird z. B. mit Goldchlorid getränktes Papier mit einer Photographie bedeckt den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so zeigt sich bei nachherigem Behandeln des Papiers mit Lösung von salpeters. Uranoxyd (auch von schwefels. Eisenoxydul, schwefels. Kupferoxyd, Quecksilberchlorid oder Zinnsalzen) das Bild jener Photographie. Chemische Wirkungen des Lichtes.

In einem vierten Aufsatze (1) giebt Nièpce noch mehrere Beispiele dafür, wie Substanzen, unter gewissen Verhältnissen der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen, sich nun chemisch anders verhalten können, wie nicht bestrahlte. Ferner theilt er Versuche mit, nach welchen eine einmal durch Einwirkung des Sonnenlichts begonnene Veränderung einer Substanz (das Mürbewerden und die dunklere Färbung baumwollener oder leinener Gewebe, die mit salpeters. Uranoxyd getränkt sind) sich dann auch im Dunkeln fortzusetzen scheine.

Wir gehen auf diese Angaben hier nicht näher ein; ebenso verweisen wir auf die Abhandlung selbst bezüglich der Bemerkungen, welche Chevreul (2) zu Nièpce's Versuchen macht und in denen er namentlich die Nothwendigkeit hervorhebt, zu unterscheiden, ob wirklich hier eine bleibende Wirkung, gleichsam Anhäufung der chemischen Wirksamkeit des Lichtes, an unorganischen Substanzen statt findet, welche dabei keine weitere chemische Veränderung erleiden, oder ob man es mit langsam vor sich gehenden chemischen Veränderungen zu thun habe, die in den von der Sonne bestrahlten Substanzen statt finden.

(1) Compt. rend. XLVII, 1002; Instit. 1858, 427; Dingl. pol. J. CLI, 485. — (2) Compt. rend. XLVII, 1006; Instit. 1858, 429; Dingl. pol. J. CLI, 440.

Chemische Wirkungen der Electricität.

Ueber Zersetzungen, welche electrische Funken in Flüssigkeiten und Dämpfen oder Gasen bewirken, vgl. bei Wasser, Alkohol, Aethylen.

Unter den zahlreichen Publicationen, welche bezüglich der Erscheinungen gemacht wurden, die sich bei electrischen Entladungen in mit stark verdünnten Gasen oder Dämpfen gefüllten Räumen zeigen, heben wir hier nur Untersuchungen von Plücker hervor, die für die Chemie wichtige Resultate kennen lehren. Plücker fand bei seinen Versuchen über die electrische Entladung in (von Geifsler in grofser Vollkommenheit angefertigten und gewöhnlich nach ihm benannten) Röhren, die mit einem Gas oder Dampf gefüllt und dann möglichst evacuirt verschlossen wurden, zunächst (1), dafs in einer den Dampf eines flüchtigen Oels enthaltenden Röhre sich eine sofortige Aenderung der Lichterscheinung zeigt, von der Zersetzung des Dampfes herrührend. Dafs verdünnte zusammengesetzte Gase durch die Electricität zersetzt werden, fand er weiter noch bestätigt; in Jodwasserstoffgas enthaltenden Röhren schlägt sich Jod allmälig nieder; in stark verdünnten Gasen macht sich die Zersetzung durch die fein sich zertheilende electrische Strömung dem Auge oft ganz plötzlich und durch eine auffallende Farbenänderung sichtbar, wie namentlich an Röhren, die Phosphorwasserstoff und schweflige Säure enthielten, beobachtet wurde. — Plücker fand weiter (2), dafs das Metall der Drähte, welche die Electricitäten zuleiten, in den gasverdünnten Röhren nicht der Träger der electrischen Entladung und nicht die Ursache der Lichterscheinung ist; dafs die eigenthümliche Art dieser Lichterscheinung und namentlich das characteristische Aussehen des Spectrums, welches durch in dieser Art hervorgebrachtes Licht und ein Flintglasprisma hervorgebracht wird, abhängig ist von der Natur des Gases, wel-

(1) Pogg. Ann. CIII, 88. — (2) Pogg. Ann. CV, 67.

ches im Zustande starker Verdünnung die Röhre füllt. Er untersuchte die Spectra verschiedener einfacher Gase; er fand, dafs bei Anwendung eines Gasgemenges in dem hier zum Vorschein kommenden Spectrum die Spectra der einfachen Gase über einander gelagert erkennbar sind. Bei der Untersuchung des Spectrums, welches durch Licht, das in einer mit verdünntem Ammoniakgas gefüllten Röhre hervorgebracht war, gebildet wurde, stellte es sich als dasjenige heraus, das aus einer Ueberlagerung der beiden Spectra für Wasserstoffgas und Stickgas sich ergiebt; das Ammoniakgas war augenblicklich in seine Bestandtheile zerfallen, und es war nicht möglich gewesen, das Spectrum des zusammengesetzten Gases zu erhalten. Plücker fafst die Resultate seiner Versuche, bei welchen die Electricitäten durch Platindrähte in gasverdünnte Röhren geleitet wurden, zusammen: Gewisse Gase (Sauerstoff, Chlor, Brom- und Joddampf) verbinden sich mehr oder weniger langsam mit dem Platin der negativen Electrode, und die resultirenden Verbindungen lagern sich auf die umgebende Glaswandung ab; wenn die Gase rein sind, nähert man sich dabei einem absoluten Vacuum. Gase, die aus zwei einfachen Gasen zusammengesetzt sind (Wasserdampf, Ammoniakgas, Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure), fallen augenblicklich in ihre einfachen Bestandtheile auseinander und bleiben dann unverändert, wenn diese (wie beim Ammoniakgas) sich nicht mit dem Platin verbinden; ist einer der Bestandtheile Sauerstoffgas (wie im Wasserdampf und den verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs), so verschwindet dieses allmälig und nur das andere Gas bleibt. Wenn die Gase aus Sauerstoff und einer festen einfachen Substanz zusammengesetzt sind, so findet die vollständige Zersetzung durch den Strom nur langsam statt, indem das Sauerstoffgas zu dem Platin der negativen Electrode geht (schweflige Säure, Kohlenoxydgas, Kohlensäure). Kohlensäure zerfällt zunächst augenblicklich zu Kohlenoxyd und freiem Sauerstoff, der allmälig zum Platin geht; das Kohlenoxydgas wird langsam dadurch

Chemische Wirkungen der Electricität.

zersetzt, dafs der mit Kohle verbundene Sauerstoff mit der negativen Electrode sich verbindet.

Electrolyse. Die electrolytische Zersetzung wässeriger Lösungen von s. g. Sauerstoffsalzen, bezüglich deren im vorhergehenden Jahresber., S. 53 ff. an Daniell's Erklärung erinnert und die von Magnus dagegen aufgestellten Ansichten besprochen wurden, ist auch 1858 der Gegenstand mehrerer Abhandlungen gewesen, welche wir hier, dem Plane dieses chemischen Berichtes gemäfs, nur kurz anführen können.

H. Buff (1) hat electrolytische Studien veröffentlicht, deren Resultate er in folgenden Sätzen zusammenfafst : Die zuerst von Daniell gegebene Anschauungsweise, dafs die Salze durch den electrischen Strom in eine metallische Grundlage und in einen einfachen oder auch zusammengesetzten Salzbilder gespalten werden, entspricht der gröfseren Mehrzahl der Zersetzungserscheinungen unmittelbar und steht mit keiner einzigen bis jetzt untersuchten im Widerspruch; sie ist aufserdem unentbehrlich, um die Electrolyse der Salze mit dem Faraday'schen Gesetze in Uebereinstimmung zu bringen. Wenn eine Flüssigkeit, durch die der electrische Strom geht, mehrere Electrolyte enthält, so betheiligen sie sich alle, nach Mafsgabe ihres Leitungsvermögens, an der Fortpflanzung des electrischen Fluidums, und alle, so weit sie leiten, befinden sich in dem Zustande fortschreitender Zersetzung. Die electrolytische Wanderung der Bestandtheile flüssiger Verbindungen ist unzertrennlich von der Leitung der Electricität durch diese Flüssigkeiten, und hält mit derselben gleichen Schritt. Die Volta'sche Theorie mit der von Fechner gegebenen Ergänzung ist ausreichend zur Erklärung aller bis jetzt wohl untersuchten electrisch-chemischen Zersetzungserscheinungen.

(1) Ann. Ch. Pharm. CV, 145. Die Bewegung der Electricität durch die Masse eines Electrolyten hat Buff später (Ann. Ch. Pharm. CVI, 203) noch besonders besprochen.

Electrolyse.

Während hier die Ansicht unterstützt wird, dafs bei der Electrolyse wässeriger Lösungen von s. g. Sauerstoffsalzen, wie von Salzen überhaupt, primär eine Zersetzung des Salzes zu Metall und das in dem Salz mit Metall Verbundene statthabe, und secundär eine Einwirkung des ausgeschiedenen Metalls auf das Wasser, oder auch ein Zerfallen des mit dem Metall im Salz verbunden gewesenen, statt haben könne : hält es G. Osann (1) für wahrscheinlicher, dafs in den meisten Fällen die Zersetzung des Wassers das Primäre, die des Salzes das Secundäre sei, und hieraus, und auch indem er eine gleichzeitige Zersetzung der in Wasser gelösten Salze und des Lösungsmittels und eine mögliche Einwirkung dieser Zersetzungsproducte auf einander annimmt, versucht er die Erklärung der bei der Electrolyse von Salzlösungen überhaupt sich zeigenden Erscheinungen.

Magnus (2) hat über directe und indirecte Zersetzung durch den galvanischen Strom Mittheilungen gemacht. Er kommt zu der Folgerung, dafs die Annahme, Kupfer und Silber werden aus den Lösungen ihrer Sauerstoffsalze nicht direct, sondern indirect, d. i. durch electrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoff reducirt, ausgeschieden, als weniger zulässig erscheint, sofern man dann diesem Wasserstoff Eigenschaften beilegen müsse, die nicht nachzuweisen sind (3). Auch Magnus ist jetzt der Ansicht, dafs die Erklärung, wie sich s. g. Sauerstoffsalze bei der Electrolyse verhalten und wie sich ihr Verhalten mit dem Faraday'schen Gesetz der electrolytischen Aequivalenz in Einklang bringen

(1) Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg IX, 1 u. 175; theilweise Chem. Centr. 1858, 145; über einige zur Electrolyse gehörende Erscheinungen auch Pogg. CIII, 616. — (2) Pogg. Ann. CIV, 553. — (3) Magnus fand namentlich, dafs electrolytisch entwickelter Wasserstoff die Eigenschaft, Silber aus seinen Salzen zu reduciren, nicht hat (vgl. bei Wasserstoff); seine Betrachtung geht auf Wasserstoff, der im wirklich freien Zustande dargestellt ist, nicht auf Wasserstoff im s. g. Entstehungszustand.

Electrolyse. läfst, hauptsächlich dann Schwierigkeiten bietet, wenn man diese Salze nach der früher üblichen Anschauungsweise als aus Säure und Basis zusammengesetzt betrachtet. Mit Ueberschreitung der von Daniell angenommenen s. g. Binartheorie (wo das in einem Salz neben Metall Enthaltene, einerlei ob zerlegbar oder unzerlegbar, schlechthin als Gegensätzliches zu dem Metall und als Ganzes betrachtet wurde) erklärt Magnus jetzt die electrolytische Aequivalenz aus der Typentheorie (wo für die Salze vom Wasserstofftypus die eben angeführte Anschauungsweise, mit der Annahme von Haloïdsalzen coïncidirend, beibehalten, für die Salze vom Wassertypus aber das darin mit Metall Verbundene bezüglich seiner inneren Gliederung noch weiter betrachtet wird) und der in derselben ihren Ausdruck findenden Substitutionslehre, darauf sich stützend, dafs nach ihm die Electrolyse immer nur auf Substitution beruht. — Magnus hebt noch hervor, dafs sich nach den Anschauungen dieser Theorie erklärt, wie Flüssigkeiten, die für sich im reinen Zustande die Electricität nicht leiten, Mischungen geben können, welche gute Leiter sind (1); Leitungsvermögen und Zersetzbarkeit gleich setzend nimmt er an, dafs Verbindungen, in welchen zwei electrochemisch entgegengesetztere substitutionsfähige Bestandtheile enthalten sind (wie z. B. s. g. Schwefelsäurehydrat, dessen Formel er $\frac{SO_2}{H}O_2$ schreibt), leichter Zersetzung erleiden, als solche, welche zwei gleiche substitutionsfähige Bestandtheile enthalten (wie z. B. Wasser $\frac{H}{H}O_2$, oder wasserfreie Schwefel-

(1) Bei einem Versuche, wasserfreie Schwefelsäure durch den electrischen Strom zu zersetzen, fand Magnus, dafs dieselbe die Electricität nicht leitet; ebenso verhält sich condensirte wasserfreie schweflige Säure; beide Säuren geben mit Wasser, gleichfalls einem schlechten Leiter, Flüssigkeiten, welche die Electricität gut leiten.

säure oder schweflige Säure, mit den ihnen von Magnus beigelegten Formeln $\frac{SO_2}{SO_2}O_2$ und $\frac{SO}{SO}O_2$ (1).

Hittorf (2) hat weitere Mittheilungen über die Wanderung der Bestandtheile bei der Electrolyse einer Verbindung, namentlich zur Rechtfertigung seiner früheren Untersuchungen (3), gemacht. Wir müssen bezüglich ihrer sowie auch der daran sich knüpfenden Bemerkungen von Clausius (4) und Wiedemann (5) auf die Abhandlungen verweisen; ebenso bezüglich A. Weiske's (6) Untersuchungen über die Ueberführung des Chlors bei der Electrolyse seiner Verbindungen mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden.

Babinet (7) hatte 1828 vorgeschlagen, die bei solchen Operationen, bei welchen sich Gas entwickelt, wirkende Verwandtschaft durch Bestimmung des Druckes zu messen, unter welchem Gasentwickelung und somit chemische Wirkung aufhört; er hatte angegeben, Zink und verdünnte Schwefelsäure hören auf, Wasserstoff zu entwickeln, wenn der Druck des letzteren Gases bei $10^0 = 13$, bei $25^0 = 33$ Atmosphären ist. Faraday (8) hatte bereits bemerkt, dafs unter diesen Umständen die chemische Einwirkung nicht aufhört, sondern nur verlangsamt wird, und dieses schien auch aus L. Gmelin's Versuchen (9) hervorzugehen. Lothar Meyer (10) fand bei Versuchen, wo (wie bei Gme- Wirkung des Drucks auf die Verwandtschaft.

(1) Magnus erinnert noch, dafs Alkohol $\frac{C_4H_5}{H}O_2$ viel leichter zersetzbar ist wie Aether $\frac{C_4H_5}{C_4H_5}O_2$, und theilt weiter mit, dafs der Amyläther dem gewöhnlichen Aether, der Amylalkohol dem gewöhnlichen Alkohol sich bezüglich der Leitungs- und Zersetzungsfähigkeit ganz ähnlich verhält. — (2) Pogg. Ann. CIII, 1. — (3) Jahresber. f. 1853, 279; f. 1856, 234. — (4) Pogg. Ann. CIII, 525. — (5) Pogg. Ann. CIV, 162. — (6) Pogg. Ann. CIII, 466. — (7) Ann. ch. phys. [2] XXXVII, 183; Pogg. Ann. XII, 518. — (8) New Quarterly Journal of Science III, 474. — (9) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 126. — (10) Pogg. Ann. CIV, 189; Ann. Ch. Pharm. CX, 312; Phil. Mag. [4] XVI, 160.

lin's Versuchen) Zink mit wässeriger Säure in Glasröhren eingeschmolzen wurde, dafs bei den verschiedensten Concentrationen der Schwefelsäure, auch bei Gegenwart grofser Mengen verschiedener schwefels. Salze, und selbst bei Anwendung von Citron- und Essigsäure der Druck des sich entwickelnden Wasserstoffgases weitaus die von Babinet angegebenen Grenzen überstieg (er stieg bis über 66 Atmosphären bei 0°). Eine Grenze scheint indessen nach Meyer die chemische Einwirkung unter diesen Umständen allerdings in so fern zu finden, als auch nach monatelangem Liegen der Röhre bei überschüssigem Zink die Flüssigkeit noch sehr stark sauer reagirte.

Constitution der chem. Verbindungen.

Von Publicationen, welche in umfassenderer Weise die Constitution der chemischen Verbindungen zum Gegenstand haben, ist hier Griffin's Schrift über die Radicaltheorie (1) zu erwähnen; ein Auszug aus dieser Schrift, welche auch Geschichtliches über die Aufstellung einiger Formeln, die in neuerer Zeit in Vorschlag und Anwendung gekommen sind, enthält, ist hier nicht zu geben. Ebenso können wir auf eine namentlich auch in litterarhistorischer Beziehung beachtenswerthe Abhandlung von Micé (2), welche schon vor einigen Jahren veröffentlicht wurde, hier nur nachträglich hinweisen. Ueber die Constitution der chemischen Verbindungen und die den letzteren beizulegenden Formeln enthalten auch die S. 11 ff. angeführten Untersuchungen über die Atomgewichte der Elemente eingehende Erörterungen. Die hauptsächlich die Constitution organischer Verbindungen zum Gegenstand habenden Publicationen werden in dem Eingang des Berichts über organische Chemie genannt.

(1) The radical theory in chemistry; London 1858. — (2) Examen critique et comparatif des théories dualistiques et unitaire de la chimie in den Mémoires de la société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux, I, 21 (1854).

Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften von Körpern und ihren Reactionen.

Mendelejef (1) hat Untersuchungen veröffentlicht über den Zusammenhang zwischen einigen physikalischen Eigenschaften der Körper und ihren chemischen Reactionen. Unter den Moleculen der Körper solche Gewichtsmengen derselben verstehend, welche im Gas- oder Dampfzustand gleiche Volume erfüllen, definirt er zunächst als *Zusammensetzung* eine Reaction, bei welcher aus einer gegebenen Zahl von Moleculen eine geringere Zahl von solchen entsteht (z. B. : $C_4H_4 + Cl_2 = C_4H_4Cl_2$); als *Substitution* eine Reaction, bei welcher aus einer gegebenen Zahl von Moleculen eine gleiche Zahl von solchen entsteht (z. B. : $C_4H_6O_2 + C_4H_4O_4 = C_8H_8O_4 + H_2O_2$); als *Zersetzung* endlich eine Reaction, bei welcher aus einer gegebenen Zahl von Moleculen eine gröfsere Zahl von solchen entsteht (z. B. : $C_{14}H_6O_4 = C_{12}H_6 + C_2O_4$). Werden diese Definitionen sammt jenem Begriff der Molecule angenommen, so folgt, dafs, für den Gas- oder Dampfzustand, die Summe der Volume der bei einer Reaction einwirkenden Körper (V_a) bei Substitutionen gleich ist der Summe der Volume der resultirenden Substanzen (V_e), während bei Zusammensetzungen $V_a > V_e$, bei Zersetzungen $V_a < V_e$ ist. Aus dem Gleichbleiben oder der Veränderung der Summen der Volume folgert **Mendelejef** rückwärts, wann bei einer Reaction Substitution, wann Zusammensetzung oder Zersetzung anzunehmen sei, und betrachtet z. B. als auf Substitution beruhend die Bildung von Quecksilber und Quecksilberchlorid aus Quecksilberchlorür ($Hg_2Cl + Hg_2Cl = Hg_2 + Hg_2Cl_2$), die Bildung von Essigsäure aus Essigsäureanhydrid und Wasser ($C_8H_6O_6 + H_2O_2 = C_4H_4O_4 + C_4H_4O_4$) oder die von Chlorwasserstoff aus Chlor und Wasserstoff ($Cl_2 + H_2 = ClH + ClH$), während er die von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff ($2 H_2 + O_4 = 2 H_2O_2$) als Zusammensetzung, die

(1) Petersb. Acad. Bull. XVII, 49; Chem. Centr. 1858, 833, 849.

Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften von Körpern und ihren Reactionen.

von Aldehyd und Wasser aus Weingeist und Sauerstoff ($2\ C_4H_6O_2 + O_4 = 2\ C_4H_4O_2 + 2\ H_2O_2$) als Zersetzung betrachtet. — Ferner ist nach ihm bei Substitutionen auch annähernd $V_a = V_e$, wenn man V_a die spec. Volume der zur Einwirkung kommenden Substanzen im festen oder flüssigen Zustand (für gewöhnliche Temperatur bestimmt), V_e die der resultirenden Substanzen bedeuten läfst; oder wenn V_a und V_e für diese Substanzen die Summen der Siedepunkte, oder die Summen der Wärmecapacitäten (der durch die Moleculargewichte ausgedrückten Quantitäten) bedeuten. Wir zeigen hier nur an Einem Beispiel, wie Mendelejef diese Vergleichungen vornimmt:

		Mol. Gew.	Sp. Vol.	Siedep.	Mol. Wärmecap.
Alkohol	$C_4H_6O_2$	46	57,5	78°	28,8
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	60	56,5	117	30,5
	(V_a)	106	114,0	195	59,8

geben

Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	88	97,8	74°	42,2
Wasser	H_2O_2	18	18,0	100	18,0
	(V_e)	106	115,8	174	60,2,

und verweisen bezüglich der von ihm zusammengestellten zahlreichen Vergleichungen auf die Abhandlung; ebenso bezüglich seiner Anwendung der hier mitgetheilten Sätze, aus den Eigenschaften von 3 in einer Substitutionsgleichung figurirenden Substanzen auf die der 4ten zu schliefsen, was er namentlich für die Vorausbestimmung des spec. Gew. im festen oder flüssigen Zustand darlegt. Nach Mendelejef sind sich bei Substitutionen die Summen der spec. Volume, V_a und V_e, für flüssige oder feste Substanzen, meistens bis auf weniger als $1/_{12}$ jeder einzelnen Summe einander gleich, und diese annähernde Gleichheit der spec. Volume ist nach ihm unabhängig von den Eigenschaften der wirkenden Elemente und von dem Grade ihrer Verwandtschaft; bei Zusammensetzungen sei V_a bedeutend gröfser, bei Zersetzungen bedeutend kleiner als V_e. Auch in diesen Resultaten sieht er ein Mittel, die Art

einer Reaction mit Sicherheit zu bestimmen, und er folgert z. B. aus den spec. Volumen des Kaliums, des Chlors und des Chlorkaliums, dafs bei der Bildung des letzteren aus den beiden ersteren nicht eine Substitution (welche er für die Bildung des Chlorwasserstoffs aus Chlor und Wasserstoff als bewiesen betrachtet) sondern eine Zusammensetzung statt findet. — Bei Substitutionen, welche auf einem Platzwechsel ganzer Radicale beruhen, findet Mendelejef die Summe der Siedepunkte der zur Einwirkung kommenden und die der resultirenden Körper nahezu gleich (die Differenz übersteige gewöhnlich nicht 20°), während in den Fällen, wo Substitutionen innerhalb der Radicale stattfinden, die Summe der Siedepunkte der zur Einwirkung kommenden Körper bedeutend geringer sei, als die der resultirenden; bei Zusammensetzungen sei die Summe der Siedepunkte der zur Einwirkung kommenden Körper gewöhnlich bedeutend kleiner, bei Zersetzungen gröfser, als die Summe der Siedepunkte der resultirenden Körper. — Alle hier erörterten Eigenschaften, das spec. Gew. und damit das spec. Volum für den gasförmigen und für den festen oder flüssigen Zustand, der Siedepunkt und die spec. Wärme, wo sie für die zu chemischer Einwirkung kommenden und für die dabei entstehenden Substanzen bekannt sind, können nach Mendelejef zur Bestimmung dienen, ob diese Einwirkung Substitution, Zusammensetzung oder Zersetzung ist. Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften von Körpern und ihren Reactionen.

Bezüglich der Versuche von Marié-Davy und L. Troost, auf die bei chemischen Vorgängen statt habenden Wärmewirkungen aus den dabei sich zeigenden electromotorischen Wirkungen zu schliefsen, verweisen wir auf die Abhandlungen (1); ebenso bezüglich einer Mitthei- Wärmeentwicklung bei chem. Vorgängen.

(1) Ueber die Wärmewirkungen bei Verbindungen von Säuren und Basen Compt. rend. XLVI, 748 und (mit abgeänderten Zahlenresultaten) Ann. ch. phys. [3] LIII, 423; über die Wärmewirkungen bei Verbindungen von Metallen mit Chlor Compt. rend. XLVI, 936.

Wärmeentwicklung bei chem. Vorgängen.

lung von Laboulaye (1) über die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen und damit in Verbindung über die mechanischen Aequivalentgewichte der Körper.

A. E. Nordenskiöld (2) geht in einem Versuche, die Verbrennungswärme flüssiger organischer Verbindungen theoretisch zu bestimmen, davon aus, es müsse die bei der Verbrennung von 1 Mol. einer Verbindung $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ — welches dabei $2\alpha + \beta - \gamma$ Mol. Sauerstoff verzehrt und α Mol. Kohlensäure und β Mol. Wasser bildet — freiwerdende Wärmemenge W gegeben sein durch die Gleichung :

$$W = (2\alpha + \beta - \gamma)\ w(O) + w\ (C_\alpha H_\beta O_\gamma) - \alpha w(CO_2) - \beta w(HO),$$

wo w(O), $w(C_\alpha H_\beta O_\gamma)$, $w(CO_2)$ und w(HO) die in 1 Mol. Sauerstoff, 1 Mol. der organischen Verbindung . . . . befindliche Wärmemenge bedeutet. Er glaubt weiter $w(C_\alpha H_\beta O_\gamma) = C\frac{M}{S}$ setzen zu können, wo C eine Constante, M das Moleculargewicht, S das spec. Gew. der organischen Substanz bedeutet, und indem er mit Benutzung der vorliegenden Bestimmungen über die spec. Gewichte und die Verbrennungswärmen von organischen Substanzen die Zahlenwerthe in obiger Gleichung zu bestimmen sucht, kommt er, H = 1 gesetzt und für Verbindungen vom Typus $\frac{H}{H}O_2$, zu dem Ausdruck :

$$W = 58544(2\alpha + \beta - \gamma) + 6946\ \frac{M}{S} - 94856\alpha - 65480\beta,$$

nach welchem er für Säuren, Alkohole und Aetherarten die Verbrennungswärmen in naher Uebereinstimmung mit den von Favre und Silbermann gefundenen Werthen berechnet.

(1) Compt. rend. XLVII, 824; Instit. 1858, 391; Chem. Centr. 1859, 3. — (2) Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1858, Nr. 3, S. 108.

Licht- und Wärmewirkungen bei dem Uebergang von Modificationen in einander.

H. Rose (1) untersuchte die Lichterscheinung, welche gewisse Substanzen beim Erhitzen zeigen und nach welcher dieselben der Einwirkung chemischer Agentien einen stärkeren Widerstand entgegen setzen. Solche Körper sind namentlich Chromoxyd, Zirkonerde, Titansäure, Tantalsäure, die Säuren des Niobs, mehrere antimons. Salze, mehrere Mineralien wie der Gadolinit und der Samarskit. Um zu entscheiden, ob die unter Erglühen erfolgende Zustandsveränderung mit einer Aenderung in der spec. Wärme des Körpers zusammenhänge, bieten die genannten künstlich darzustellenden Oxyde und Säuren keinen sicheren Anhaltspunkt, da sie zunächst als Hydrate dargestellt werden müssen und dann sich nicht ohne jene Zustandsveränderung zu erleiden wasserfrei erhalten lassen, sondern bis zu der Temperatur, wo das Erglühen eintritt, noch etwas Wasser hartnäckig zurückhalten. Bei dem Gadolinit fand H. Rose, dafs bei dem Erglühen (wo nur ein 0,38 bis 0,43 pC. betragender Gewichtsverlust eintrat) die spec. Wärme sich um etwa $^{1}/_{14}$ derselben vermindert; gleichzeitig nimmt das spec. Gew. um etwa $^{1}/_{20}$ zu, und Rose läfst es dahin gestellt sein, ob nicht die Abnahme der spec. Wärme lediglich auf der Vergröfserung der Dichtigkeit der Substanz beruhe; er fand aber (2), dafs das (zwischen den Schmelztemperaturen des Zinks und des Silbers eintretende) Erglühen bei dem Gadolinit mit einer plötzlichen Wärmeentwicklung verbunden ist, sofern aus einer das Mineral enthaltenden und gleichförmig steigender Erhitzung ausgesetzten Glasröhre die Luft ganz besonders rasch während des Erglühens austritt. Eine schwächere Wärmeentwicklung während des Erglühens wurde in derselben

(1) Pogg. Ann. CIII, 311; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1858, 113; Chem. Centr. 1858, 297; J. pr. Chem. LXXIII, 390; Ann. ch. phys. [3] LV, 125; Instit. 1858, 224. — (2) Wie er schon früher (Pogg. Ann. LIX, 476; Berzelius' Jahresber. XXIV, 39) angegeben.

Licht- und Wärmewirkungen bei dem Uebergang von Modificationen in einander.

Weise für Chromoxyd und für (durch Ammoniak gefällte) Titansäure beobachtet. Nicht mit Sicherheit konnte indessen Wärmeentwicklung bei dem Erglühen des Samarskits beobachtet werden, welcher auch bei dieser Lichtentwicklung widerstandsfähiger gegen die Einwirkung von Salzsäure wird (der Glühverlust betrug auch hier nur 0,37 bis 0,44 pC.); Rose fand die spec. Wärme des Samarskits nach dem Erglühen etwas kleiner, doch so wenig von der des ungeglühten Minerals verschieden, daſs ihm eine Veränderung derselben überhaupt zweifelhaft bleibt; bestätigt fand sich, was Rose schon früher gefunden, daſs bei dem Erglühen des Samarskits sich das spec. Gew. (um $^1/_{30}$ bis $^1/_{15}$ desselben) vermindert, und Rose hält es für möglich, daſs auch bei dem Erglühen des Samarskits Wärme frei, aber dann sogleich zur Ausdehnung des Minerals verbraucht werde, und daſs hierauf die geringere Dichtigkeit des Samarskits nach dem Glühen beruhe. — Rose zieht aus seinen Versuchen, und dem schon früher über Lichtentwicklung und Aenderung im spec. Gew. bei dem Uebergang eines Körpers aus einer Modification in eine andere Bekannten, den Schluſs, daſs, wenn bei einem solchen Uebergang eine plötzliche Lichtentwicklung sich zeigt, diese zweierlei Art sein könne : entweder begleitet von Freiwerden von Wärme und dann verbunden mit Volumverminderung, oder eintretend ohne daſs Wärme frei wird, und dann verbunden mit Volumvermehrung; er erkennt an, daſs seine Versuche keinen Aufschluſs über die Ursache der Lichterscheinung selbst geben, und daſs sie nur zeigen, daſs diese Erscheinung nicht immer ein durch freigewordene Wärme hervorgebrachtes Glühen ist.

Theoretische Untersuchungen über die Gasabsorption, welche sich hier nicht wohl auszugsweise wiedergeben lassen, hat J. Stefan (1) veröffentlicht. Gasabsorption.

Bezüglich Schiff's Versuch, das spec. Gew. der durch Absorption verflüssigten Gase zu berechnen, vgl. S. 36.

Fernet hat Untersuchungen über die Absorption von Gasen durch Salzlösungen ausgeführt, zunächst um Grundlagen für die Erklärung zu gewinnen, wie bei der Respiration die Aufnahme und die Abgabe von Gasen erfolgt. Den nur auszugsweise (2) bekannt gewordenen Resultaten seiner Untersuchungen entnehmen wir, in Beziehung auf Absorption der Gase überhaupt, hier Folgendes. Im Allgemeinen setzt sich die Menge eines Gases, welche von einer Salzlösung absorbirt wird, aus zwei Theilen zusammen, deren einer dem Druck proportional ist, während der andere davon unabhängig und von dem Salzgehalt der Lösung bedingt ist. Der eigentliche Absorptionscoëfficient, welcher auf die Gröfse des ersteren Theils Einflufs hat, scheint bei allen Salzlösungen kleiner zu sein, als bei reinem Wasser für dasselbe Gas. Der Theil der von der Flüssigkeit aufgenommenen Gasmenge, welcher dem Salzgehalt proportional ist und auf eigentlicher chemischer Verbindung beruht, kann die von der Flüssigkeit aufgenommene Gasmenge viel gröfser sein lassen, als die unter gleichen Umständen von reinem Wasser absorbirte ist. Nach Fernet ist die durch chemische Verbindung aufgenommene Gasmenge = 0 bei Chlornatriumlösung. und Sauerstoffgas, Kohlensäuregas oder Stickgas (die ganze von Chlornatriumlösung aufgenommene Menge eines dieser Gase ist dem Druck proportional). Bei einer Lösung von gewöhnlichem

(1) Wien. Acad. Ber. XXVII, 375; Anzeige der Abhandlung Instit. 1858, 114. — (2) Compt. rend. XLVI, 620. Balard's Bericht Compt. rend. XLVII, 200; theilweise J. pharm. [3] XXXIV, 289. Vgl. Fernet's frühere Mittheilung im Jahresber. f. 1856, 263 und L. Meyer's Untersuchung im Jahresber. f. 1857, 548 ff.

phosphors. Natron ($2 NaO, HO, PO_5$) oder einfach-kohlens. Natron findet dasselbe statt nur gegen Stickgas; von Kohlensäure- und anscheinend auch von Sauerstoffgas nehmen diese Salzlösungen aufser einer von dem Druck abhängigen Menge noch eine dem Salzgehalt proportionale auf (auf 1 Aeq. $2 NaO, HO, PO_5$ 2 Aeq. CO_2, auf 1 Aeq. NaO, CO_2 1 Aeq. CO_2; für die Aufnahme von Sauerstoff liefs sich ein bestimmtes Aequivalentenverhältnifs nicht nachweisen). Das von der einen wie von der anderen Art von Salzlösungen aufgenommene Gas tritt im leeren Raum oder bei andauernder Einwirkung eines anderen Gases vollständig aus (für das vollständige Austreten absorbirter Kohlensäure ist die Herstellung eines vollständig leeren Raumes und Erwärmung auf 40 bis 45° erforderlich). — Genauere Zahlenangaben über die Gasabsorption durch Salzlösungen sind noch nicht bekannt geworden. Bezüglich der Gasabsorption durch Blut vgl. bei letzterem.

Berechnung des spec. Gew. in Lösung befindlicher Substanzen.

Es war schon früher (1) untersucht worden, wie sich aus den Eigenschaften von Mischungen auf die Eigenschaften eines Bestandtheils derselben, aus den Eigenschaften von Lösungen z. B. auf die der gelösten Substanz, schliefsen lasse. H. Schiff (2) hat das spec. Gewicht von in den flüssigen Zustand übergeführten Gasen und starren Körpern in der Art aus den spec. Gewichten von Lösungen derselben zu berechnen gesucht, dafs er aus den Versuchsresultaten, welche spec. Gewichte D Lösungen vom Procentgehalte P an gelöster Substanz zukomme, allgemein eine Interpolationsformel $D = a + bP + cP^2 + dP^3 \dots$ ableitet und dann D für $P = 100$, d. i. die gelöste Substanz selbst als 100procentige Lösung betrachtet, aufsucht. Er zeigt an den Mischungen der Essigsäure und denen des Alkohols

(1) Vgl. H. Kopp über die Modification der mittleren Eigenschaft (Frankfurt a. M. 1841), 15, 89 u. a. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVII, 293 (vgl. CVIII, 338).

mit Wasser, dafs solche Formeln sich aufstellen lassen, welche in der eben angegebenen Weise das spec. Gewicht der mit Wasser gemischten reinen Substanz richtig ausdrücken. Er berechnet weiter nach den vorliegenden Angaben über die spec. Gewichte von Gasabsorptionen Formeln in obiger Weise, und findet mittelst dieser z. B. für Ammoniak in dem flüssigen Zustand das spec. Gew. 0,779, für Chlorwasserstoff 1,501, für schweflige Säure 1,498. In derselben Weise verfährt Schiff, um aus den Angaben des spec. Gewichts von Lösungen der Alkalien und verschiedener Salze einen Schlufs zu ziehen auf das spec. Gewicht, welches man diesen Substanzen und ihren Hydraten (denn für den Procentgehalt an wasserfreier und an gewässerter Substanz leitet er Interpolationsformeln ab) in dem flüssigen Zustande beizulegen habe; für die letzteren Folgerungen ist meistens nur eine Vergleichung mit den Versuchsresultaten, wie sie die Bestimmung des spec. Gewichts für die starren Substanzen ergab, möglich, da nur für wenige (krystallwasserhaltige) Salze das spec. Gewicht für den geschmolzenen Zustand experimental ermittelt ist. Bezüglich der in letzterer Beziehung sich ergebenden Zahlen und der von Schiff berechneten Interpolationsformeln, aus welchen er erstere ableitet, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. — In einer folgenden Abhandlung (1) hebt Schiff zunächst hervor, dafs aus dem spec. Gewichte der Lösungen solcher Salze, welche wasserhaltig krystallisiren, sich für die spec. Gewichte der wasserhaltigen Salze (im flüssigen Zustande gedacht) viel wahrscheinlichere Werthe berechnen, als für die der wasserfreien Salze; es ergiebt sich ihm hieraus, dafs die Berechnung des spec. Gewichts eigentlich nur für diejenige Substanz vorgenommen werden kann, welche wirklich als in den Lösungen enthalten anzunehmen ist, bei gewässerten Salzen also nur für diese und nicht für ein Salz mit nie-

Berechnung des spec. Gew. in Lösung befindlicher Substanzen.

(1) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 326.

Berechnung des spec. Gew. in Lösung befindlicher Substanzen.

drigerem oder gar keinem Wassergehalt. Schiff hat selbst für eine Reihe von Salzen das spec. Gewicht von Lösungen von verschiedener Concentration bestimmt, und in der oben angegebenen Weise Interpolationsformeln berechnet und daraus auf das spec. Gewicht des gelösten Salzes im flüssigen Zustande geschlossen. Wir verweisen auch bezüglich dieser Formeln und Schlufsfolgerungen (welchen theilweise sehr weit gegriffene Extrapolation zu Grunde liegt) auf die Abhandlung, nehmen aber hier auf, welche spec. Gewichte (*D*) für die Lösungen vom angegebenen Procentgehalte (*P*) an Salz von der überstehenden Zusammensetzung bei der für jedes Salz bemerkten Versuchstemperatur gefunden wurden.

2 NaO, HO, PO_5 + 24 HO 19°		CaCl + 6 HO 18°,3		MgCl + 6 HO 24°		BaCl + 2 HO 21°,5		MgO, NO_5 + 6 HO 21°	
P	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*
10,59	1,0442	80,70	1,3950	72,36	1,2784	31,53	1,2878	60,05	1,2969
6,99	1,0292	53,80	1,2455	48,24	1,1756	21,02	1,1770	40,04	1,1840
5,29	1,0220	35,88	1,1569	32,16	1,1141	14,01	1,1123	26,69	1,1162
4,66	1,0198	26,90	1,1155	24,12	1,0843	10,51	1,0816	20,02	1,0847
3,50	1,0160	17,94	1,0738	16,08	1,0551	7,00	1,0531	13,34	1,0549
2,33	1,0114	8,97	1,0368	8,04	1,0268	3,50	1,0261	6,67	1,0267
1,16	1,0067								

NaO, CO_2 + 10 HO 23°		NaO, SO_3 + 10 HO 19°		CuO, SO_3 + 5 HO 18°		FeO, SO_3 + 7 HO 17°,2		ZnO, SO_3 + 7 HO 20°,5	
P	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*
48,81	1,1995	30,01	1,1222	29,89	1,2147	37,50	1,2332	62,12	1,4650
32,54	1,1307	20,01	1,0806	19,97	1,1355	25,00	1,1478	41,41	1,2790
21,70	1,0859	13,34	1,0583	13,28	?	16,67	1,0943	27,61	1,1740
16,27	1,0638	10,00	1,0398	9,96	1,0649	12,50	1,0693	20,70	1,1271
10,85	1,0430	6,66	1,0263	6,64	1,0423	8,34	1,0450	13,80	1,0817
5,43	1,0219	3,33	1,0131	3,32	1,0210	4,17	1,0220	6,90	1,0397

MgO, SO_3 + 7 HO 23°		FeO, NH_4O, 2 SO_3 + 6 HO 16°,5		NH_4O, SO_3 19°		KO, CrO_3 19°,5		NaO, NO_5 20°,2	
P	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*
52,23	1,2863	26,40	1,1666	43,19	1,2491	38,44	1,3787	46,48	1,3806
34,82	1,1806	17,60	1,1088	28,81	1,1655	25,63	1,2333	30,99	1,2326
23,21	1,1162	11,74	1,0708	19,20	1,1100	17,09	1,1476	20,66	1,1478
17,36	1,0862	8,80	1,0530	14,40	1,0829	12,81	1,1087	15,50	1,1075
11,60	1,0569	5,87	1,0354	9,60	1,0556	8,54	1,0703	10,33	1,0698
5,80	1,0273			4,80	1,0275	4,27	1,0349	5,16	1,0342

KO, NO_5 21°		PbO, NO_5 17°,5		KJ 21°		KCl 17°,5		NaCl 20°	
P	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*	*P*	*D*
24,93	1,1683	34,79	1,3816	45,04	1,4829	24,75	1,1729	26,46	1,2021
16,62	1,1073	23,20	1,2274	30,02	1,2786	16,50	1,1115	17,64	1,1299
11,08	1,0695	15,46	1,1415	20,02	1,1713	11,00	1,0730	11,76	1,0847
8,31	1,0510	11,60	1,1022	15,01	1,1232	8,25	1,0529	8,82	1,0617
5,54	1,0337	7,73	1,0661	10,01	1,0789	5,50	1,0360	5,88	1,0402
2,77	1,0170			5,00	1,0380	2,75	1,0170	2,94	1,0201

NH_4Cl(19°) : *P* 26,93 *D* 1,0767; *P* 17,95 *D* 1,0522; *P* 8,98 *D* 1,0264

Löslichkeit von Salzen u. spec. Gew. der Lösungen.

Kremers (1) hat, im Anschlufs an frühere Untersuchungen (2), weitere Mittheilungen über die Modification der mittleren Löslichkeit einiger Salzatome und des mittleren Volums dieser Lösungen gemacht. Wir müssen auch bezüglich der theoretischen Resultate dieser Untersuchungen, wie der früheren, auf die Abhandlungen selbst verweisen (3), und führen hier nur von den Experimentalbestimmungen, welche Kremers (theilweise frühere Angaben ergänzend und berichtigend) neu giebt, Folgendes an.

(1) Pogg. Ann. CIII, 57; CIV, 133. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 27; Jahresber. f. 1856, 274 und die hier aufgezählten Untersuchungen. — (3) Was Kremers als hauptsächlichste Ergebnisse dieser und früherer Arbeiten über die Modification mittlerer Eigenschaften bei Triaden und conjugirten Triaden (vgl. Jahresber. f. 1857, 27 f.) betrachtet, stellt er (Pogg. Ann. CIV, 152) folgendermafsen zusammen. Wenn die Seitenglieder einer Triade, oder wenn homologe Glieder conjugirter Seitentriaden zum Mittelgliede sich vereinigen, so kann die physikalische Eigenschaft des Mittelgliedes bei irgend einer Temperatur zufällig genau das arithmetische Mittel aus den physikalischen Eigenschaften der Seitenglieder sein; in der Regel ist sie es aber nicht sondern erleidet eine Modification. Diese Modification ändert sich mit der Temperatur; sie erreicht ein negatives und positives Maximum, welche beide Maxima natürlich durch denjenigen Punkt verbunden sind, wo keine Modification eintritt. Diese drei Punkte, die beiden Maxima und der Uebergangspunkt, liegen nicht bei denselben Temperaturen, mag man nun mehrere Triaden hinsichtlich derselben physikalischen Eigenschaft oder dieselbe Triade hinsichtlich mehrerer physikalischer Eigenschaften vergleichen, und dies ist die nächstliegende Ursache davon, dafs die Modificationen bei irgend einer constanten Temperatur so äufserst mannigfaltig sind. Der relative

Löslichkeit von Salzen u. spec. Gew. der Lösungen.

Von den im Folgenden genannten Salzen braucht 1 Gewichtsth. bei den angegebenen Temperaturen die beigesetzte Menge Wasser zur Lösung:

LiCl		LiJ		CaJ		CaBr		CdJ	
80°	0,87	0°	0,66	0°	0,52	0°	0,80	20°	1,08
96	0,78	19	0,61	20	0,49	20	0,70	40	1,00
		40	0,56	40	0,44	40	0,47	60	0,98
		59	0,50	48	0,35	60	0,36	80	0,86
		75	0,38	92	0,28	105	0,32	100	0,75
		80	0,28						
		99	0,21						
		120	0,17						

LiBr	
0°	0,70
34	0,51
59	0,45
82	0,41
103	0,37

CaCl			
10°,2	1,58	40°	0,88
20	1,35	60	0,72

SrBr		SrCl		BaJ		SrJ		CdCl	
0°	1,14	0°	2,27	0°	0,59	0°	0,61	20°	0,71
20	1,01	20	1,88	19,5	0,48	20	0,56	40	0,72
38	0,89	40	1,54	30	0,44	40	0,51	60	0,72
59	0,75	60	1,18	40	0,43	70	0,40	80	0,70
83	0,55	80	1,08	60	0,41	100	0,27	100	0,67
110	0,40	100	0,98	90	0,37				
				106	0,35				

Es wurden gefunden die spec. Gewichte (*A*; gegen Wasser von 19°,5 als Einheit) von Salzlösungen, die auf 100 Th. Wasser *B* Th. wasserfreies Salz enthalten:

NaJ		BaJ		SrJ		LiBr		LiJ	
A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
1,1752	24,5	1,2157	27,0	1,2160	27,5	1,1178	18,8	1,1611	23,4
1,3362	50,2	1,4099	53,8	1,4329	58,4	1,2267	37,8	1,3171	49,8
1,4962	79,4	1,6186	85,8	1,6269	89,9	1,3366	60,2	1,4700	78,3
1,6659	115,6	1,7953	115,6	1,8349	127,9	1,4405	84,1	1,6278	112,5
1,8047	149,7	1,9535	146,0	1,9725	156,9	1,5424	110,2	1,7495	142,1

CaJ		MgCl		ZnCl		CdBr		CdJ	
A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
1,1854	24,8	1,0826	10,7	1,1381	16,7	1,2387	29,8	1,1681	21,4
1,3786	52,7	1,1592	22,0	1,2714	38,8	1,4690	64,3	1,3286	43,7
1,5558	82,4	1,2388	35,3	1,3677	56,3	1,6496	94,1	1,6139	88,5
1,6845	106,6	1,3235	51,5	1,5886	92,4				

Abstand dieser drei Punkte scheint in einer gewissen Beziehung zu stehen zu dem Grade, in welchem die Intensität der physikalischen Eigenschaften der beiden Seitenglieder von der Temperatur abhängig ist. Kremers betrachtet diese, zunächst in Beziehung auf physikalische Eigenschaften abgeleiteten allgemeineren Schlufsfolgerungen auch als auf die Atomgewichte der s. g. Elemente anwendbar, und als gegen die Prout'sche Hypothese, dafs alle diese Atomgewichte Multipla nach ganzen Zahlen von einer gewissen Grundzahl seien, sprechend.

CdCl A	CdCl B	MgBr A	MgBr B	ZnBr A	ZnBr B	MgJ A	MgJ B	ZnJ A	ZnJ B
1,1063	13,0	1,0965	12,2	1,1715	20,6	1,1121	14,2	1,1715	21,5
1,2106	26,9	1,1864	24,5	1,3270	42,6	1,2185	28,5	1,3486	46,4
1,3100	41,1	1,2811	38,3	1,6101	91,4	1,3568	48,6	1,5780	85,0
1,4060	55,8	1,4386	64,2	1,8797	150,3	1,4945	70,6	1,7815	126,3
1,5060	72,5	1,5698	88,6	2,1441	224,7	1,6628	100,5	2,1858	282,0
				2,3914	318,3				

Ausdehnung von Salzlösungen.

Kremers (1) hat ferner, im Anschlufs an frühere Untersuchungen von ihm (2), für verschiedene Salzlösungen die Aenderungen des Volums mit der Temperatur bestimmt. Eine Lösung, welche auf 100 Th. Wasser die über den Columnen stehende Menge Salz enthält und bei 19°,5 das angegebene spec. Gew. hat, erfüllt, das Volum bei dieser letzteren Temperatur = 1 gesetzt, bei den anderen beigesetzten Temperaturen folgende Volume:

	CaCl					KBr		
	11,2	22,9	36,1	48,0	61,9	21,1	41,4	60,7
Sp. G.	1,0852	1,1652	1,2447	1,3094	1,3760	1,1359	1,2476	1,3407
0°	0,99541	0,99375	0,99260	0,99179		0,99487	0,99327	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00718	1,00791	1,00839	1,00894	1,00949	1,00784	1,00854	1,00895
60	1,01615	1,01672	1,01728	1,01801	1,01887	1,01746	1,01825	1,01860
80	1,02682	1,02670	1,02691	1,02755	1,02858	1,02881	1,02924	1,02988
100	1,03911	1,03772	1,03710	1,03758	1,03850	1,04185	1,04142	1,04094

	CdCl					BaBr		
	17,6	35,1	55,5	71,6	114,2	31,9	64,2	96,2
Sp. G.	1,1402	1,2690	1,4040	1,5000	1,7266	1,2490	1,4710	1,6639
0°	0,99545	0,99358	0,99213	0,99150	0,99080	0,99395	0,99190	0,99097
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00785	1,00930	1,01037	1,01083	1,01128	1,00828	1,00988	1,00997
60	1,01809	1,02053	1,02225	1,02302	1,02369	1,01790	1,01938	1,02014
80	1,03062	1,03368	1,03582	1,03678	1,03736	1,02910	1,03027	1,03086
100	1,04524	1,04853	1,05074	1,05166	1,05199	1,04178	1,04201	1,04209

	NaBr				LiBr			
	20,4	42,6	62,3	88,1	19,7	46,8	71,9	112,7
Sp. G.	1,1450	1,2826	1,3885	1,5096	1,1252	1,2719	1,3872	1,5478
0°	0,99380	0,99159	0,99067		0,99599	0,99458	0,99380	0,99304
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00852	1,00980	1,01032	1,01076	1,00668	1,00689	1,00713	1,00758
60	1,01858	1,02032	1,02108	1,02164	1,01512	1,01478	1,01471	1,01509
80	1,03021	1,03178	1,03249	1,03298	1,02534	1,02362	1,02298	1,02297
100	1,04347	1,04421	1,04458	1,04477	1,03717	1,03345	1,03178	1,03116

(1) Pogg. Ann. CV, 360. — (2) Jahresber. f. 1857, 68.

	SrCl				ZnCl			
	12,7	25,9	39,7	51,7	16,1	34,9	60,1	97,2
Sp. G.	1,1046	1,2059	1,3014	1,3823	1,1275	1,2466	1,3869	1,5551
0°	0,99549	0,99377	0,99284		0,99300	0,99048	0,98943	0,98906
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00733	1,00807	1,00850	1,00875	1,01012	1,01173	1,01224	1,01237
60	1,01655	1,01728	1,01767	1,01798	1,02234	1,02478	1,02537	1,02528
80	1,02759	1,02773	1,02774	1,02790	1,03658	1,03931	1,03962	1,03912
100	1,04032	1,03943	1,03878	1,03850	1,05255	1,05519	1,05495	1,05362

	MgCl					SrBr	
	8,3	15,9	23,7	35,1	47,1	56,7	84,9
Sp. G.	1,0658	1,1195	1,1702	1,2366	1,3016	1,4273	1,6028
0°	0,99658	0,99572	0,99533	0,99505	0,99490	0,99217	0,99141
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00684	1,00631	1,00622	1,00608	1,00590	1,00909	1,00952
60	1,01468	1,01406	1,01343	1,01273	1,01212	1,01878	1,01930
80	1,02497	1,02323	1,02171	1,02011	1,01880	1,02935	1,02953
100	1,03689	1,03369	1,03096	1,02811	1,02590	1,04076	1,04034

Bezüglich der von Kremers an diese Bestimmungen geknüpften allgemeineren Betrachtungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Spannkraft des Wasserdampfs aus Salzlösungen.

A. Wüllner (1) hat Untersuchungen über die Spannkraft des Wasserdampfes aus wässerigen Salzlösungen veröffentlicht. Bezüglich der Art, wie die Versuche ausgeführt und die Differenzen der Spannkräfte von Dämpfen aus Salzlösungen, die sich in oben geschlossenen, mit Quecksilber gefüllten und gesperrten Glasröhren befanden, und von reinem Wasserdampf bestimmt wurden, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Von den zahlreichen einzelnen Versuchsresultaten, welche Wüllner mittheilt, können wir hier auch nur wenige aufnehmen, um zu zeigen, zwischen welchen Temperaturgrenzen und mit welchen Concentrationsgraden die Bestimmungen erhalten wurden, auf welche sich die unten angegebenen allgemeineren Schlufsfolgerungen beziehen. In den folgenden auszugsweise aufgenommenen

(1) Pogg. Ann. CIII, 529; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1858, 175; Ann. ch. phys. [3] LIII, 497; Instit. 1858, 223.

Tabellen findet sich für die beigesetzte Temperatur die Spannkraft des reinen Wasserdampfes in Millimetern Quecksilberhöhe angegeben; dann (in demselben Maſse ausgedrückt) die Verminderungen der Spannkraft, welche sich bei den Dämpfen aus Lösungen zeigten, die auf 100 Th. Wasser die angegebene Menge (pC.) wasserfreien Salzes oder Zucker enthielten; sodann noch die aus den Beobachtungen im Mittel sich »für 1 pC.« (1 Th. wasserfreier Substanz auf 100 Th. Wasser) ergebende (»beob.«) und die dafür aus den unten angeführten Formeln sich berechnende Verminderung. Spannkraft des Wasserdampfs aus Salzlösungen.

Chlornatriumlösungen :

Temp.	Spannkr. Wasserd.	Verminderung d. Spannkr. durch						für 1 pC.	
		5 pC.	10 pC.	15 pC.	20 pC.	25 pC.	30 pC.	beob.	ber.
19,9°	17,28	0,98	1,47	2,27	—	—	4,06	0,149	0,104
29,9	31,36	1,11	2,05	3,48	—	—	6,39	0,210	0,190
30,8	33,02	—	2,88	4,17	5,27	6,96	—	0,270	0,200
40,9	57,61	2,07	3,56	5,75	—	—	11,61	0,380	0,350
49,8	91,09	2,84	5,81	8,98	11,36	—	18,20	0,590	0,550
57,9	134,88	4,05	8,11	11,08	16,62	—	26,84	0,830	0,820
68,6	219,36	6,83	12,84	17,80	27,49	—	—	1,360	1,316
85,7	445,09	—	25,30	—	52,58	65,90	—	2,614	2,774
91,2	549,92	15,84	32,37	—	66,70	—	—	3,280	3,290
100,7	779,26	—	49,31	—	94,99	—	—	4,800	4,670

Lösungen von schwefels. Natron :

Temp.	Spannkr. Wasserd.	Verminderung durch					für 1 pC.	
		5 pC.	10 pC.	15 pC.	20 pC.	25 pC.	beob.	ber.
26,3°	25,43	0,40	0,70	1,20	1,60	—	0,080	0,060
28,7	29,27	0,59	1,08	1,58	1,98	2,37	0,100	0,070
39,5	53,46	0,78	1,57	2,37	3,27	3,96	0,157	0,127
47,6	81,53	1,18	2,18	3,17	4,26	5,35	0,215	0,192
58,4	138,14	1,48	3,06	4,75	6,23	7,71	0,309	0,325
67,8	205,13	2,47	5,15	7,71	10,09	12,45	0,500	0,484
76,2	303,87	3,35	7,30	10,68	13,92	17,16	0,698	0,715
86,8	464,64	5,50	11,20	16,72	22,14	—	1,111	1,096
95,8	657,73	8,14	15,23	23,00	28,90	38,04	1,525	1,540
100,2	764,80	9,53	18,37	28,39	36,55	—	1,837	1,805
100,6	776,71	—	18,66	27,50	36,34	45,67	1,833	1,889

Spannkraft des Wasserdampfs aus Salzlösungen.

Lösungen von salpeters. Natron :

Temp.	Spannkr. Wasserd.	Verminderung durch 10 pC.	20 pC.	30 pC.	für 1 pC. beob.	ber.
23,1°	21,01	0,50	1,19	1,59	0,055	0,066
31,5	34,36	1,09	2,08	3,08	0,104	0,108
41,5	59,48	1,79	3,72	5,45	0,182	0,187
51,5	99,10	3,27	6,53	9,90	0,329	0,324
62,5	166,98	6,13	12,06	17,40	0,593	0,551
72,5	260,60	8,88	17,77	26,36	0,883	0,888
81,5	376,85	13,80	27,70	40,70	1,370	1,315
92,6	579,67	20,46	41,90	62,26	2,077	2,143
100,8	768,20	27,28	54,20	79,07	2,676	2,900

Lösungen von Chlorkalium :

Temp.	Spannkr. Wasserd.	Verminderung durch 10 pC.	20 pC.	für 1 pC. beob.	ber.
23,1°	21,01	0,70	1,39	0,070	0,082
31,5	34,36	1,19	2,58	0,126	0,132
41,5	59,48	2,28	4,66	0,231	0,231
51,7	100,00	4,46	9,11	0,453	0,395
62,5	166,98	7,31	14,43	0,724	0,666
72,5	260,60	11,55	22,70	1,142	1,054
81,5	376,85	15,07	30,35	1,514	1,547
92,6	579,67	23,46	48,19	2,388	2,409
100,8	768,20	30,78	61,90	3,089	3,200

Lösungen von schwefels. Kali :

Temp.	Spannkr. Wasserd.	Verminderung durch 5 pC.	10 pC.	für 1 pC. beob.	ber.
28,0°	28,10	0,59	1,28	0,124	0,111
39,3	52,79	1,20	2,20	0,227	0,208
49,5	89,73	1,88	3,96	0,389	0,381
60,3	150,90	2,87	4,94	0,487	0,532
69,3	226,14	3,55	7,00	0,704	0,760
80,4	360,49	5,41	11,10	1,100	1,100
90,9	543,72	7,39	14,96	1,490	1,512
100,9	785,12	9,50	18,10	1,840	1,837

Lösungen von salpeters. Kali :

Temp.	Spannkr. Wasserd.	Verminderung d. Spannkr. durch 5 pC.	10 pC.	15 pC.	20 pC.	25 pC.	30 pC.	für 1 pC. beob.	ber.
38,4°	50,38	0,49	0,99	1,48	1,88	2,38	—	0,10	0,10
53,1	107,16	1,28	2,47	3,76	4,46	5,85	—	0,24	0,22
61,7	160,94	—	3,56	—	7,36	—	10,97	0,36	0,35
69,6	229,13	—	5,53	—	10,27	—	15,70	0,52	0,52
75,9	299,60	3,45	6,21	10,55	12,97	16,91	—	0,61	0,68
87,9	484,81	—	10,82	—	—	—	33,76	1,11	1,20
97,0	682,03	—	16,51	—	—	—	48,25	1,62	1,84
100,6	776,48	11,29	21,21	32,21	40,46	—	—	2,15	2,17

Spannkraft des Wasserdampfs aus Salzlösungen.

Lösungen von Rohrzucker :

Temp.	Spannkr. Wasserd.	Verminderung durch 50 pC.	100 pC.	150 pC.	für 1 pC. beob.	ber.
29,2°	30,13	1,49	2,68	3,97	0,027	0,021
40,1	55,20	2,38	4,66	6,85	0,046	0,039
51,6	99,58	3,86	7,23	11,29	0,075	0,070
61,5	159,50	5,93	11,96	18,49	0,121	0,112
73,1	266,29	8,98	16,99	26,67	0,175	0,180
80,4	360,49	11,85	24,05	37,85	0,246	0,240
90,9	548,72	16,43	34,14	51,85		
100,9	784,83	23,76	49,79	79,85		

Aus den Versuchsresultaten, und nach der Discussion der Unsicherheitsgrenzen derselben, leitet Wüllner zunächst ab, dafs die Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfs bei derselben Temperatur proportional sind den Mengen des gelösten Salzes. Bei Rohrzucker zeigt sich bis zu 90° dieselbe Regelmäfsigkeit, bei höheren Temperaturen nicht mehr, nach Wüllner's Erklärung defshalb, weil hier, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, die Umwandlung des Rohrzuckers in eine andere Zuckerart beginnt. Bei den Lösungen des schwefels. Natrons, die aus Wasser und wasserfreiem Salz bereitet waren, sind für dieselbe Temperatur die Verminderungen der Spannkraft dem Gehalt an wasserfreiem Salz proportional, und dasselbe findet, wie Wüllner bei nicht weiter verfolgten Versuchen mit Lösungen von schwefels. Kupferoxyd fand, auch für diese statt. Wüllner hält hiernach die Schlufsfolgerung für erlaubt, dafs in den Lösungen dieser Salze letztere nicht als mit Krystallwasser verbunden anzunehmen seien, sondern dafs sie dieses erst bei dem Auskrystallisiren annehmen (welcher Schlufsfolgerung andere wesentliche Bedenken allerdings im Wege stehen); er hebt noch hervor, dafs in den durch schwefels. Natron bewirkten Verminderungen der Spannkräfte des Wasserdampfs unter und über 33° sich keine plötzliche Aenderung zeigt, wie sie zu erwarten wäre, wenn unter und über dieser Temperatur der gröfsten Löslichkeit des schwefels. Natrons eine solche Aenderung der Constitution des gelösten Salzes (ob dieses als gewässertes oder

Spannkraft des Wasserdampfs aus Salzlösungen.

wasserfreies gelöst sei) stattfinde, wie dies gewöhnlich angenommen wird. — Von den untersuchten Körpern vermindern nur zwei, Chlornatrium und schwefels. Natron, die Spannkraft des Wasserdampfs bei allen Temperaturen in demselben Verhältnifs, die anderen bewirken eine bei verschiedenen Temperaturen wechselnde relative Verminderung. Wüllner leitet aus seinen Versuchen für V, die der Spannkraft T entsprechende Verminderung derselben durch 1 Th. Salz (o. Zucker) auf 100 Th. Wasser, die Ausdrücke ab :

für Chlornatrium :	$V = 0{,}00601\, T$
„ schwefels. Natron :	$V = 0{,}00286\, T$
„ salpeters. Natron :	$V = 0{,}00315\, T + 0{,}000000907\, T^2$
„ Chlorkalium :	$V = 0{,}00390\, T + 0{,}000000588\, T^2$
„ schwefels. Kali :	$V = 0{,}00383\, T - 0{,}0000019\, T^2$
„ salpeters. Kali :	$V = 0{,}00196\, T + 0{,}00000108\, T^2$
„ Rohrzucker :	$V = 0{,}00074\, T - 0{,}00000012\, T^2$,

nach welchen in den obigen Tabellen V für verschiedene Versuchstemperaturen berechnet ist. — Beziehungen zwischen den durch verschiedene Salze bewirkten Verminderungen der Spannkraft des Wasserdampfs und anderen Eigenschaften der Salze, namentlich der Löslichkeit, sind nicht zu erkennen.

In einer zweiten Abhandlung betrachtet Wüllner (1) namentlich die Spannkraft der Dämpfe aus Lösungen, die mehrere Salze gleichzeitig enthalten. Er findet auch hier es bestätigt, dafs die Verminderung der Spannkraft des Wasserdampfes der Menge der gelösten Substanz (hier einer Mischung zweier Salze in einem gewissen Verhältnifs) proportional ist, aber die Verminderung ist hier nicht gleich der Summe der Verminderungen, die die gelösten einfachen Salze für sich hervorbringen würden, und steht überhaupt zu den letzteren nicht in einfacherer oder constanter Beziehung; auch die Salze, welche chemisch auf einander nicht einwirken können, modificiren sich somit in ihrer anziehenden

(1) Pogg. Ann. CV, 85.

Wirkung auf das Wasser, wenn sie zugleich in Lösung sind. Wüllner erörtert noch, dafs die Verminderungen der Spannkraft des Dampfes durch aufgelöstes Salz ein Mafs für die zwischen Wasser und Salz thätigen anziehenden Kräfte sind, und hieraus und aus dem schon oben angegebenen Resultate seiner Forschungen, dafs sich zwischen diesen Verminderungen und den Löslichkeitsverhältnissen der Salze Beziehungen nicht erkennen lassen, folgert er weiter, dafs die Auflösung eines Salzes nicht lediglich Folge anziehender, zwischen Wasser und Salz thätiger Kräfte ist. Spannkraft des Wasserdampfs aus Salzlösungen.

Bezüglich der theoretischen Betrachtungen, welche Kirchhoff (1) über die Spannkraft des Dampfes aus Salzlösungen entwickelt hat, und Wüllner's (2) Bemerkungen zu denselben müssen wir auf die Abhandlungen verweisen; ebenso bezüglich Kirchhoff's (3) Untersuchungen über die Spannkraft des Dampfes aus Mischungen von Schwefelsäure und Wasser, Wüllner's (4) Bemerkungen zu diesem Aufsatz, Kirchhoff's Erwiderung (5) und Wüllner's Entgegnung (6).

J. H. Gladstone (7) hat in einer Abhandlung über die chemische Einwirkung des Wassers auf lösliche Salze namentlich die Färbung untersucht, welche die Lösungen gewisser Salze bei gleichem Gehalt an wasserfreiem Salz aber verschiedener Verdünnung im durchgelassenen Lichte (in Cylindern, die eine ebene Glasplatte als Boden hatten und durch welche in der Richtung der Axe nach einem weifsen Gegenstand gesehen wurde) zeigen. Es zeigte sich für die Lösungen einer grofsen Anzahl Salze unter diesen Umständen gleiche Färbung, mochten sie concentrirter oder verdünnter sein, für andere aber bei verschiedener Con- Optische Eigenschaften von Lösungen.

(1) Pogg. Ann. CIII, 196. — (2) Pogg. Ann. CV, 86. — (3) Pogg. Ann. CIV, 612. — (4) Pogg. Ann. CV, 478. — (5) Pogg. Ann. CVI, 322. — (6) Pogg. Ann. CVI, 682. — (7) Chem. Gaz. 1858, 97; Phil. Mag. [4] XVI, 66; Instit. 1858, 312; ausführlicher Chem. Soc. Qu. J. XI, 36.

Optische Eigenschaften von Lösungen.

centration verschiedene Färbung (die Lösung von Eisenschwefelcyanid ist z. B. *a* concentrirt intensiv roth, *b* verdünnt orangefarben, Chlornickel *a* gelblichgrün, *b* bläulichgrün, Kupferchlorid und Kupferbromid *a* grün, *b* blau); Gladstone giebt Listen beider Arten von Salzen. Dafs in dem letzteren Falle der Farbenwechsel durch chemische Einwirkung des Wassers bewirkt wird, geht daraus hervor, dafs er bei Verdünnung mit Alkohol nicht eintritt. Gladstone untersuchte auch in der schon früher (1) besprochenen Weise die Absorption von Lichtstrahlen durch dasselbe Salz in verschieden verdünnten Lösungen. Er fand, dafs die Lichtstrahlen, welche von einer concentrirten Lösung durchgelassen werden, auch durch eine verdünntere unabsorbirt hindurchgehen, dafs aber verdünntere Lösungen manchmal auch Lichtstrahlen durchlassen, welche in concentrirteren absorbirt werden; ferner, dafs concentrirtere Lösungen der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen von Kupfer, Kobalt, Nickel und Eisen aufser den Strahlen, welche in Lösungen der Oxyde dieser Metalle im Allgemeinen absorbirt werden, auch noch solche absorbiren, welche von den in Wasser im freien Zustand aufgelösten salzbildenden Elementen absorbirt werden, während diese zweite Art von Strahlen bei stärkerer Verdünnung der Lösungen nicht mehr absorbirt wird. Gladstone hat auch noch einige Beobachtungen an Lösungen von Doppelsalzen angestellt, die indessen nicht zu bestimmteren Resultaten führten; er hält es überhaupt noch für verfrüht, eine bestimmte Ansicht über die wahre Constitution eines in Wasser gelösten Salzes auszusprechen.

Arndtsen (2) hat Untersuchungen über die Circularpolarisation des Lichtes in verschiedenen Flüssigkeiten ausgeführt. Die moleculare Rotationskraft des Zuckers in Lösungen

(1) Jahresber. f. 1857, 70. — (2) Ann. ch. phys. [3] LIV, 403; im Ausz. Compt. rend. XLVII, 738; Instit. 1858, 376; Pogg. Ann. CV, 312; Chem. Centr. 1859, 10.

fand er unabhängig von der Concentration der letzteren und völlig constant. Bei den Untersuchungen über das optische Verhalten der Weinsäure in wässerigen und alkoholischen Lösungen ergab sich, dafs die Rotation im Allgemeinen für eine bestimmte Farbe des Spectrums ein Maximum hat; dafs dieses Maximum mit der zugesetzten Wassermenge seinen Platz ändert und zwar so, dafs sich dasselbe mit dem Gröfserwerden der Wassermenge mehr und mehr dem violetten Ende des Spectrums nähert; dafs die Rotationskraft für die stärker brechbaren Strahlen negativ, für die schwächer brechbaren positiv wird wenn die Wassermenge klein genug wird; dafs die Rotationskräfte für die verschiedenen Farben mit der Concentration in der Weise variiren, dafs dieselben als verschiedene lineare Functionen von der Wassermenge ausgedrückt werden können. Versuche mit Campher in alkoholischen Lösungen ergaben, dafs die Rotationskraft des Camphers mit der Brechbarkeit der Lichtstrahlen in einem weit rascheren Verhältnisse zunimmt, als die der anderen bekannten activen Körper, und dafs die Rotationskräfte für alle Farben mit der Concentration regelmäfsig abnehmen und zwar so, dafs sie auch hier durch lineare Functionen von der Alkoholmenge ausgedrückt werden können.

Optische Eigenschaften von Lösungen.

Uebersättigte Lösungen.

H. Reinsch (1) machte Mittheilung über das Verhalten der Lösungen einiger Salze bei Abkühlung. Bei 6° gesättigte Salzlösungen blieben im Allgemeinen bei 0° klar und schieden auch beim Schütteln (mit Ausnahme der Glaubersalzlösung) keine Krystalle ab. Bei — 4° schieden die meisten Lösungen Krystalle ab, unter gleichzeitiger Bildung von Eis, und ein Theil der Salzlösung blieb flüssig. Aus einer Lösung von zweifach-schwefels. Kali schieden sich bei — 4° Krystalle von neutralem Salz ab. Bezüglich weiterer Einzelnheiten verweisen wir auf die Abhandlung.

(1) N. Jahrb. Pharm. IX, 129.

Uebersättigte Lösungen.

H. Schiff (1) hat einige Versuche über die Krystallisation übersättigter Lösungen angestellt. Solchen Lösungen von schwefels. Natron (Schiff läfst durch den Kork, welcher das die Lösung enthaltende Gefäfs schliefst, eine unten mit Blase zugebundene, in die Lösung tauchende Röhre gehen, in welche man dann verschiedene Substanzen bringen kann) kann durch Weingeist (2) oder durch festes Chlorcalcium Wasser entzogen werden, ohne dafs der übersättigte Zustand aufhört. Durch Verstärkung des Luftdrucks über der Lösung wird nicht Krystallisation bewirkt; durch einen Luftstrom nur, wenn er mit einer gewissen Stärke die Oberfläche der Lösung trifft, dann aber auch, wenn die strömende Luft schon vorher mit der Lösung in Berührung war. Wird in einer übersättigten Lösung (mittelst der obigen Vorrichtung) ein Niederschlag von schwefels. Baryt hervorgebracht, ohne dafs die Luft Zutritt hat, so bleibt die Flüssigkeit übersättigt. Die Resistenz übersättigter Lösungen gegen Einflüsse, welche die rasche Krystallisation bewirken können, scheint um so kleiner zu sein, je übersättigter die Lösungen sind. Schiff folgert aus seinen Versuchen, die rasche Krystallisation übersättigter Lösungen beruhe nicht auf Wasserentziehung, und solche Krystallisation könne auch eintreten, ohne dafs die Lösung mit der äufseren Luft und den darin enthaltenen festen Theilchen in Berührung kommt.

H. Schröder (3) hat den Einflufs der Filtration der Luft auf die Krystallisation untersucht. Uebersättigte Lösungen bilden sich bei dem Abkühlen heifsgesättigter Lösungen eben so gut, wie bei Abschlufs der Luft, auch, wenn man das Gefäfs einfach noch heifs mit einem losen Baumwollepfropfen verschliefst, und solche Lösungen verhalten sich dann unter

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 111; J. pr. Chem. LXXIV, 78. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 334. — (3) Ann. Ch. Pharm. CIX, 45.

Baumwolle eben so wie in gut verkorkten Gefäſsen (1). Uebersättigte Lösungen.
Schröder betrachtet es als wahrscheinlich, daſs das Phänomen der Uebersättigung in gewissem Sinne ein allgemeines sei, und auch bei solchen Salzen, die es unter gewöhnlichen Umständen nicht zeigen, bei anderen Temperaturen eintrete; Chlornatrium bildet z. B. nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber (in einem heiſs mit Baumwolle verpfropften Gefäſs) unter — 10° übersättigte Lösungen. Brunnenwasser, in einem Glaskolben gekocht und heiſs mit Baumwolle lose verpfropft, bleibt bei — 6 bis — 9° flüssig, erstarrt dann aber beim Wegnehmen der Baumwolle sofort theilweise (mit destillirtem Wasser gelang der Versuch nicht). Bezüglich der Ansicht (2), die rasche Krystallisation übersättigter Lösungen werde hauptsächlich durch den Staub der Luft veranlaſst, untersuchte Schröder (an übersättigten Sodalösungen), ob einer gewissen Klasse fester Körper diese Wirkung vorzugsweise zukomme; es ergab sich in dieser Beziehung Nichts Bestimmtes, als nur, daſs alle festen Körper wirkungslos sind, wenn ihre Oberfläche nicht einige Zeit mit frischer Luft in Berührung war, wenn ihre Oberfläche vorher erhitzt wurde, wenn sie lange in Wasser gelegen hatten, oder nur in abgesperrter Luft getrocknet waren, mit einziger Ausnahme der Krystalle der in Lösung befindlichen Substanz selbst, welche, wenn auch oberflächlich erhitzt und selbst geschmolzen, die Krystallisation regelmäſsig einleiten. Schröder erörtert, wie sich hiernach die krystallisationeinleitende Wirkung der frischen Luft nicht wohl auf kleine in ihr schwebende feste Körperchen zurückführen läſst. Er hebt hervor, wie diese Wirkung der gährung- und fäulniſserregenden Wirkung der frischen Luft (vgl. bei atmosphärischer Luft) parallel geht, und daſs beide Arten von Wirkungen wohl auf derselben noch unbekannten Ursache beruhen. Er bezeichnet die krystallisationeinlei-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 359 f. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 322.

tende Wirkung als Induction. Er legt dar, dafs die jetzt vorliegenden Thatsachen dafür sprechen, die inducirende Wirkung der Luft werde durch die Filtration über Baumwolle nicht völlig aufgehoben, sondern nur beträchtlich geschwächt; ferner dafür, schwächer inducirende Wirkung vermöge die Krystallisation löslicherer Hydrate hervorzurufen, während nur die stärker inducirende Wirkung die weniger löslichen Hydrate zur Krystallisation bringe. Er stellt Thatsachen zusammen, welche diese Ansichten erläutern und unterstützen; wir heben als neu die Beobachtung hervor, dafs, dem für schwefels. Magnesia Gefundenen (1) entsprechend, aus übersättigter Lösung von schwefels. Zinkoxyd unter Baumwolle eine leichter lösliche Modification von ZnO, $SO_3 + 7$ HO, als der gewöhnliche Zinkvitriol, auskrystallisirt; die überstehende Flüssigkeit ist dann noch übersättigt und giebt bei Zutritt frischer Luft Krystalle von gewöhnlichem Zinkvitriol, in welchen zugleich auch die Krystalle jener löslicheren Modification übergehen.

Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten.

Abacheff (2) hat den Anfang von Untersuchungen veröffentlicht, welche er über die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten begonnen hat. Wir geben hier die Zahlen, welche er bei Versuchen mit Wasser (sp. G. 1), Alkohol (sp. G. 0,8291), krystallisirbarer Essigsäure (sp. G. 1,0863), Aether (sp. G. 0,7395), essigs. Aethyl (sp. G. 0,9012), Terpentinöl (sp. G. 0,8832) und Schwefelkohlenstoff (sp. G. 1,2925) erhalten hat (die sp. Gewichte sind für 0° bestimmt; mehrere der zu den Versuchen verwandten Substanzen waren nicht chemisch rein); nach seinen Angaben lösen:

100 Vol.					100 Vol.				
Wasser	9,5 Vol.	Aether	bei	19°;	Aether	0 Vol.	Wasser	bei	19°
Wasser	9,0 „	essigs. Aethyl	„	19°;	essigs. Aethyl	5 „	Wasser	„	19°
Alkohol	40 „	Terpentinöl	„	21°;	Terpentinöl	8 „	Alkohol	„	21°
Alkohol	40 „	Schwefelkohlenstoff	„	12°,6;	Schwefelkohlenstoff	7 „	Alkohol	„	12°,6
Terpentinöl	6 „	Essigsäure	„	14°;	Essigsäure	5 „	Terpentinöl	„	14°
Essigsäure	10 „	Schwefelkohlenstoff	„	15°;	Schwefelkohlenstoff	8 „	Essigsäure	„	15°

(1) Jahresber. f. 1855, 346 f. — (2) Recherches sur la dissolubilité mutuelle des liquides; Moscou 1857.

Er erörtert noch die Aenderung der Löslichkeit von Flüssigkeiten mit der Temperatur, speciell dafs Flüssigkeiten, die bei niederer Temperatur gegenseitig begrenzte Löslichkeiten zeigen und getrennte Schichten bilden, bei höherer Temperatur nach jedem Verhältnifs mischbar sein können. Was die allgemeineren Betrachtungen betrifft, welche er anstrebt, werden wir, wenn die Fortsetzung dieser Untersuchungen vorliegt, darauf eingehen. Hier bemerken wir nur noch, dafs nach Abacheff bei der Mischung von essigs. Aethyl und Terpentinöl, essigs. Aethyl und Alkohol, essigs. Aethyl und käuflichem Benzol, Benzol und Terpentinöl, Chloroform und Terpentinöl Temperaturerniedrigung statt hat; bei der Mischung von Chloroform und Essigsäure, essigs. Aethyl und Essigsäure, Chloroform und Benzol, Chloroform und essigs. Aethyl Temperaturerhöhung; bei der Mischung von Chloroform und Alkohol keine Temperaturveränderung.

Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten.



Unorganische Chemie.

Verbrennung. Ueber die Natur der Flamme, namentlich über die Färbung der einzelnen Theile derselben und dafs überhaupt um so brechbarere Strahlen ausgesendet werden, je intensiver der Verbrennungsprocefs vor sich gehe, hat Draper (1) Mittheilungen gemacht. Schaffgotsch (2) hat eine Vorrichtung angegeben, den schon von Kemp u. A. angestellten Versuch (3), sauerstoffhaltiges Gas in einem brennbaren Gas verbrennen zu lassen, unter Anwendung von atmosphärischer Luft und Leuchtgas anzustellen.

Sauerstoff. Als Nachtrag zu seiner Untersuchung über das Verhalten des Bittermandelöls zum Sauerstoff (4), und zur weiteren Bestätigung dafür, dafs dieses Oel den gewöhnlichen Sauerstoff im Sonnenlicht zu ozonisirtem umzuwandeln vermag, theilte Schönbein (5) eine Reihe von Ver-

(1) Phil. Mag. [4] XV, 90; Sill. Am. J. [2] XXVI, 268. — (2) Pogg. Ann. CIII, 349. — (3) Vgl. die früheren Versuche in L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 487. Die erste Wahrnehmung, dafs Sauerstoff in einer Atmosphäre von Wasserstoff ebenso brennt, wie Wasserstoff in einer Atmosphäre von Sauerstoff, machten bereits Lavoisier und Gengembre 1782 (H. Kopp's Geschichte d. Chemie III, 266). — (4) Jahresber. f. 1857, 81 (auch J. pr. Cem. LXXIV, 328). — (5) Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel II, 3; J. pr. Chem. LXXV, 73; Chem. Centr. 1858, 905.

suchen mit, wonach unter dem gleichzeitigen Einflufs von Bittermandelöl und Licht Metalle, Schwefelmetalle und Eisenoxydulsalze in gewöhnlichem Sauerstoff in derselben Weise oxydirt werden, wie durch ozonisirten Sauerstoff. — In einer anderen Abhandlung (1) erörtert er — zunächst daran erinnernd, dafs nach früheren Versuchen von ihm der in dem Wasserstoffhyperoxyd, dem Product der langsamen Verbrennung des Aethers und dem ozonisirten Terpentinöl enthaltene active Sauerstoff für sich allein manche Oxydationswirkungen (Ausscheidung von Jod aus Jodkalium, Bläuung von Guajaktinctur, Entfärbung von Indigolösung z. B.) nur langsam hervorbringt, die er bei Anwesenheit von Blutkörperchen viel rascher zeigt —, dafs Eisenoxydulsalze hier in Beziehung auf die chemische Thätigkeit des gebundenen Sauerstoffs denselben Einflufs ausüben, wie Blutkörperchen. Er theilt mit, dafs nach Versuchen von Hiss diese Wirksamkeit der Blutkörperchen in dem Mafse abnimmt, in welchem denselben das Eisen entzogen wird, läfst es indessen doch dahin gestellt sein, ob die Blutkörperchen diese Wirksamkeit lediglich ihrem Eisengehalte verdanken. — Weiteres noch über den Einflufs des Eisens und seiner Oxydulsalze auf die chemische Thätigkeit des gebundenen Sauerstoffs hat Schönbein (2) in einem Aufsatz mitgetheilt, in welchem er namentlich darlegt, dafs sehr verdünnte Chromsäure für sich den Jodkaliumkleister nicht bläut, wohl aber sofort beim Schütteln mit Eisenpulver oder bei Zusatz von etwas Eisenoxydulsalz (Blutkörperchen üben hier nicht dieselbe Wirkung aus), und dafs verdünnte Chlorsäure, die bei gewöhnlicher Temperatur schwefels. Indigolösung nur sehr langsam entbläut und verdünnten Jodkaliumkleister nicht bläut, unter dem Einflufs von Eisenfeile oder etwas Eisenoxydulsalz sofort Sauerstoff.

(1) Verhandl. der naturf. Gesellsch. in Basel II, 9; J. pr. Chem. LXXV, 78. — (2) Verhandl. der naturf. Gesellsch. in Basel II, 43; Pogg. Ann. CV, 265; J. pr. Chem. LXXV, 108.

Sauerstoff. diese Wirkungen zeigt. — Untersuchungen über den Einflufs des Platins auf die chemische Thätigkeit des gebundenen Sauerstoffs (1), welche Schönbein ausführte, ergaben Folgendes. In mit Uebermangansäure oder übermangans. Kali versetztem wässerigem Ammoniak tritt die Zersetzung der Uebermangansäure (2), unter Bildung von salpetrigs. Salz und Ausscheidung von Manganhyperoxydhydrat, fast augenblicklich ein, wenn die Flüssigkeit mit Platinmohr geschüttelt wird (auch durch Uebermangansäure oder übermangans. Kali gerötheter Weingeist wird bei dem Schütteln mit Platinmohr sehr rasch, sonst in der Kälte nur langsam entfärbt). Die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium durch sehr verdünnte Chromsäure, die Entbläuung von schwefels. Indigolösung durch wässerige Jodsäure oder Chlorsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam statt hat, erfolgt augenblicklich bei dem Zusatz von Platinmohr. Salpetersäure von 1,35 spec. Gew., welche für sich ohne Zersetzung destillirbar ist, erleidet bei der Destillation mit Platinmohr eine erhebliche Zersetzung unter Bildung von Untersalpetersäure; stärkere Salpetersäure wird hierbei in noch gröfserer Menge zersetzt. Von Untersalpetersäure freie Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. wird im Dunkeln bei 0° 12 Stunden lang mit Platinmohr in Berührung untersalpetersäurehaltig. Die Bildung von Untersalpetersäure bei dem Erhitzen von salpeters. Kali mit Vitriolöl wird durch die Anwesenheit von Platinmohr sehr erheblich befördert. Wässerige Jodsäure

(1) Verhandl. der naturf. Gesellsch. in Basel II, 85; Pogg. Ann. CV, 258; J. pr. Chem. LXXV, 101; Ann. ch. phys. [3] LV, 216. — (2) Nach Schönbein (Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel II, 88; J. pr. Chem. LXXV, 99) wird das Ammoniak durch Wasserstoffhyperoxyd in verdünnter wässeriger Lösung allmälig zu salpetrigs. Ammoniak umgewandelt; ebenso entsteht aus überschüssigem wässerigem Ammoniak und Uebermangansäure (auch übermangans. Kali) in der Kälte langsam, beim Sieden rasch unter Ausscheidung von Manganhyperoxydhydrat salpetrigs. Ammoniak (oder salpetrigs. Kali).

von solcher Verdünnung, dafs sie für sich zum Sieden erhitzt nicht zersetzt wird, zerfällt bei Anwesenheit von Platinmohr unter denselben Umständen bemerkbar zu Jod und Sauerstoff. Die Zersetzung der Uebermangansäure in mittelst übermangans. Kali's tief roth gefärbter Salpetersäure von 1,35 spec. Gew., welche sonst bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam erfolgt, findet bei dem Schütteln mit Platinmohr fast augenblicklich statt. Sauerstoff.

Schönbein theilte ferner mit (1), dafs, wie ozonisirter Sauerstoff aus basisch-essigs. Bleioxyd Bleihyperoxyd bildet, letzteres auch entsteht, wenn verdünntem Wasserstoffhyperoxyd einige Tropfen Bleiessig zugesetzt werden oder ozonisirtes Terpentinöl mit Bleiessig geschüttelt wird. Das durch Wasserstoffhyperoxyd in dieser Art gebildete Bleihyperoxyd wirkt alsbald auf das noch vorhandene Wasserstoffhyperoxyd zersetzend ein, welche beiden Substanzen bekanntlich sich unter Sauerstoffentwicklung zu Wasser und Bleioxyd reduciren; ebenso wird das durch ozonisirtes Terpentinöl gebildete Bleihyperoxyd bei längerem Schütteln mit ersterem wieder reducirt, und bei dem Schütteln von stärker ozonisirtem Terpentinöl mit Bleiessig wird die Bildung von Bleihyperoxyd gar nicht mehr wahrnehmbar, sofern die kleinste Menge desselben nach Schönbein sofort nach der Bildung durch den ozonisirten Sauerstoff wieder zu Bleioxyd reducirt wird; mit Bleihyperoxyd gefärbtes Papier wird auch in stark ozonisirter Luft, in Folge dieser Reduction, entfärbt. Schönbein vermuthet, dafs die sich scheinbar widersprechenden Thatsachen der Bildung von Bleihyperoxyd durch ozonisirten oder in Verbindung enthaltenen activen Sauerstoff und der Reduction jenes Hyperoxyds zu Oxyd durch dasselbe Agens auf dem Massenverhältnifs, in welchem dieses wirkt, beruhen. Dafs ozonisirter

(1) Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel II, 20; J. pr. Chem. LXXV, 88; Chem. Centr. 1858, 951; Anzeige Phil. Mag. [4] XV, 24.

Sauerstoff. Sauerstoff auf Bleihyperoxyd reducirend einwirkt, dafs Bleihyperoxyd und Wasserstoffhyperoxyd sich gegenseitig unter Entwicklung von Sauerstoffgas reduciren, deutet seiner Ansicht nach darauf hin, dafs diese Substanzen activen Sauerstoff in gegensätzlichen Zuständen enthalten, welche sich polar entgegengesetzten Modificationen des activen Sauerstoffs ($\overset{+}{O}$ im Wasserstoffhyperoxyd, $\bar{O}$ im Bleihyperoxyd) bei der gegenseitigen Einwirkung zu gewöhnlichem inactivem Sauerstoff (O) vereinigen. — Ausführlich hat Schönbein (1) diese Ansicht (2) in einer besonderen Abhandlung über die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxyden, Hyperoxyden und Sauerstoffsäuren und über die chemisch-gegensätzlichen Zustände des in ihnen enthaltenen activen Sauerstoffs entwickelt und neue Thatsachen, die hierfür Bedeutung haben, kennen gelehrt. Nach seinen Versuchen wirken ozonisirter Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd unter Entstehung von gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser auf einander ein. Wird Uebermangansäure oder übermangans. Kali in wässeriger Lösung mit Wasserstoffhyperoxyd versetzt, so zeigt sich, unter Umwandlung des letzteren zu Wasser, Entwicklung von Sauerstoffgas und Ausscheidung von Manganoxydhydrat, während bei Anwesenheit von Schwefelsäure oder Salpetersäure die Reduction bis zur Bildung von Manganoxydulsalz vorschreitet. Chromsäurelösung mit Wasserstoffhyperoxyd versetzt wird zuerst blau, dann unter Sauerstoffentwicklung grün und rothgelb und enthält nun noch unveränderte Chromsäure (3); Chromsäure in schwefelsäure- oder salpetersäurehaltiger Lösung wird hingegen durch Wasserstoffhyperoxyd, nach vorüber-

(1) Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel II, 113; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 157; Pogg. Ann. CV, 268; Chem. Centr. 1859, 19, 33; N. Arch. ph. nat. III, 193; Phil. Mag. [4] XVI, 178; Sill. Am. J. [2] XXVII, 19; Ann. ch. phys. [3] LV, 218 (A. Wurtz' Bemerkungen daselbst, 223). — (2) Eine ähnliche war schon früher von Brodie (Jahresber. f. 1850, 248, 296) dargelegt worden. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 296 f.

gehender blauer Färbung, unter Sauerstoffentwicklung zu Chromoxydsalz. Eine braune Lösung von Manganhyperoxyd in Essigsäure wird durch Wasserstoffhyperoxyd unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von essigs. Manganoxydul entfärbt; entsprechend verhält sich die aus concentrirter Salzsäure und Braunsteinpulver dargestellte dunkelbraune Flüssigkeit und die kolombinrothe Lösung von schwefels. Manganoxyd, in welchen auch durch Wasserstoffhyperoxyd, unter gleichzeitiger Reduction des letzteren zu Wasser, Manganchlorür oder schwefels. Manganoxydul entsteht. Ebenso tritt bei Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu einer Lösung von Bleihyperoxyd oder von Mennige in Essigsäure, oder zu der tiefbraunen Lösung des Silberhyperoxyds in kalter Salpetersäure Sauerstoffentwicklung und Bildung von essigs. Bleioxyd oder salpeters. Silberoxyd ein. Eisenoxydsalze, welche für sich zu Wasserstoffhyperoxyd gesetzt dasselbe langsam zu Wasser und Sauerstoff zerfallen lassen ohne selbst reducirt zu werden, geben bei Gegenwart von Ferridcyankalium auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd unter Sauerstoffgasentwicklung einen Niederschlag von Berlinerblau. Kupferoxydsalze wirken für sich nicht merklich auf Wasserstoffhyperoxyd ein, aber wenn dann noch Kali zugefügt wird, so scheidet sich unter lebhafter Sauerstoffgasentwicklung Kupferoxydulhydrat aus, das indessen bald wieder in Kupferoxydhydrat übergeht. Baryumhyperoxyd wirkt auf freien ozonisirten Sauerstoff, auf Mangan-, Blei- oder Silberhyperoxyd, auf Uebermangansäure oder Chromsäure, auf Eisenoxydsalze unter den eben angegebenen Umständen in derselben Weise ein wie Wasserstoffhyperoxyd. Der bei allen diesen Reactionen aus zwei sich gegenseitig zersetzenden Sauerstoffverbindungen sich entwickelnde Sauerstoff ist inactiv. Schönbein erörtert, dafs man den in solchen unter Sauerstoffentwicklung auf sich einwirkenden Sauerstoffverbindungen enthaltenen activen Sauerstoff, in der oben bereits angegebenen Weise, als in gegensätzlichen Zuständen enthalten anzu-

Sauerstoff. nehmen habe, und wie das verschiedene Verhalten der verschiedenen Hyperoxyde gegen Salzsäure [die er der antichloristischen Theorie gemäfs als MnO, HO betrachtet (1)], gegen Guajaktinctur u. a. sich in der Art erklären lasse, dafs man den ozonisirten Sauerstoff und ebenso das in dem Mangan-, Blei-, Silberhyperoxyd u. a. enthaltene zweite Aeq. Sauerstoff als $\bar{O}$ von dem in dem Baryum- oder Wasserstoffhyperoxyd enthaltenen zweiten Aeq. Sauerstoff als $\overset{+}{O}$ unterscheide, nur dem $\bar{O}$ die Fähigkeit beilege Guajaktinctur zu bläuen oder sich mit hypothetisch-wasserfreier Salzsäure zu Chlor (MnO, $\bar{O}$) zu vereinigen, und endlich dem $\overset{+}{O}$ und dem $\bar{O}$ Verwandtschaft zu einander beilege, vermöge welcher beide sich zu gewöhnlichem (inactivem) Sauerstoff O vereinigen. Schönbein erinnert in letzterer Beziehung daran, dafs der freie ozonisirte Sauerstoff ($\bar{O}$) mit dem zweiten Aeq. Sauerstoff des Wasserstoffhyperoxyds (HO$\overset{+}{O}$) oder Baryumhyperoxyds (BaO$\overset{+}{O}$) gewöhnlichen Sauerstoff bildet (2). Er fand, dafs Baryumhyperoxyd (BaO$\overset{+}{O}$) und Silberhyperoxyd (AgO$\bar{O}$; auch Silberoxyd) schon mit Wasser übergossen sich unter Sauerstoffentwicklung und Reduction zu Baryt und Silber zersetzen; ferner, dafs ein möglichst inniges Gemenge von 5 Th. Baryumhyperoxyd (BaO$\overset{+}{O}$) und 2 Th. Manganhyperoxyd (MnO$\bar{O}$) mit reiner etwas verdünnter Salzsäure (oder Bromwasserstoffsäure) übergossen unter Entwicklung von chlorfreiem

(1) Als für die Ansicht, die s. g. Wasserstoffsäuren seien die Hydrate von Sauerstoffsäuren (Chlorwasserstoff z. B. MnO, HO) und die s. g. Salzbilder Hyperoxyde (Chlor z. B. MnO$\bar{O}$), sprechend hebt Schönbein die Beobachtung hervor, dafs Wasserstoffhyperoxyd durch Brom wie durch Blei- oder Manganhyperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zersetzt wird, und zwar unter Bildung von Bromwasserstoffsäure. — (2) Aber auch mit dem als PbO$\bar{O}$ betrachteten Bleihyperoxyd bildet der als $\bar{O}$ betrachtete freie ozonisirte Sauerstoff, wie Schönbein bei Mittheilung der oben S. 57 f. erwähnten Versuche schliefst, gewöhnlichen Sauerstoff.

(oder bromfreiem) Sauerstoffgas und Bildung von Chlorbaryum und Chlormangan rasch zersetzt wird. Uebrigens spricht sich doch Schönbein dahin aus, dafs er die dem in Verbindungen enthaltenen Sauerstoff beigelegten Zustände mehr als relativ, wie als absolut verschieden betrachtet. Wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen, was die vollständigere Darlegung seiner Ansichten betrifft, die er übrigens in einem folgenden Aufsatz noch besonders zu entwickeln verspricht.

Auch Clausius (1) hält es für wahrscheinlich, dafs das gewöhnliche Sauerstoffgas aus Moleculen besteht, deren jedes 2 Atome Sauerstoff einschliefst, dafs hingegen ozonisirtes Sauerstoffgas solches ist, in welchem einzelne solcher Molecule in die Atome zerlegt sind; diese vereinzelten, unter den übrigen Moleculen getrennt umherfliegenden Sauerstoffatome, welche sich in ihrem Verhalten gegen andere Körper von solchen Atomen, die je zwei zu Moleculen verbunden sind, unterscheiden müssen, sind seiner Ansicht nach das Ozon, und er entwickelt für die Entstehungsweise und die Wirkungen des Ozons die Zulässigkeit jener Annahme. — De la Rive (2) erinnert, dafs er schon früher (3) die Ozonisirung des Sauerstoffs als auf der Zerlegung der aus mehreren Atomen bestehenden Molecule, die im gewöhnlichen Sauerstoffgas anzunehmen, in die einzelnen Atome selbst beruhend betrachtete. Ozon.

Die Anwesenheit von ozonisirtem Sauerstoff in der Atmosphäre wird nach Houzeau (4) in bestimmterer Weise, als dies bisher der Fall war, durch folgende Thatsachen erwiesen. Eine neutrale Lösung von Jodkalium wird,

(1) Pogg. Ann. CIII, 644; N. Arch. ph. nat. II, 150; Phil. Mag. [4] XVI, 45; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 15. — (2) N. Arch. ph. nat. II, 258. — (3) Traité d'électricité II, 417 (1856); auch schon früher, vgl. Jahresber. f. 1852, 303 f. — (4) Compt. rend. XLVI, 89; Instit. 1858, 9; J. pr. Chem. LXXV, 110; ausführlicher aus d. Annuaire météorol. de France, V, 1857, 2. partie in Cimento VIII, 282.

Ozon. längere Zeit vor der Sonne und dem Regen geschützt dem freien Zutritt der Landluft ausgesetzt, alkalisch reagirend; dafs destillirtes Wasser unter denselben Umständen neutral reagirend bleibt, zeigt, dafs die Aenderung der Reaction im ersteren Falle nicht auf der Einwirkung ammoniakalischer Ausdünstungen oder alkalisch reagirenden Staubes beruht. In einem gröfseren aber abgeschlossenen Raum nimmt die Jodkaliumlösung, unter sonst gleichen Umständen, alkalische Reaction nicht an; auch nicht, wenn man ihr vorher Staub, der sich aus der Luft abgesetzt hat, zugemischt hat. Empfindliches blaues oder geröthetes Lackmuspapier zeigte zu derselben Zeit in der Luft weder saure noch alkalische Beimischungen an; in freier Luft verbleichte die Farbe solchen Papieres vollständig, in einem abgeschlossenen Luftraum trat kein Verbleichen ein. Kohlensäuregehalt der Luft läfst neutrale Jodkaliumlösung, die mit letzterer in Berührung ist, nicht alkalisch reagirend werden. Die der freien Landluft ausgesetzt gewesene Jodkaliumlösung enthält weniger Jod, als zuerst, und zwar in dem Mafse weniger, als sie deutlicher alkalisch reagirend geworden ist. Auf diese Art alkalisch reagirend gewordene Jodkaliumlösung verliert diese Reaction nicht beim Erhitzen. — Houzeau erörtert, dafs von den jetzt bekannten Körpern unter den hier angegebenen Umständen nur der ozonisirte Sauerstoff fähig ist, das Jodkalium unter Bildung von Kali zu zersetzen.

Bérigny (1) hat, in Fortsetzung seiner Untersuchungen über Ozonometrie (2), Mittheilungen gemacht über eine verbesserte Farbenscale, um die Färbung des mit Jodkaliumstärkekleister bestrichenen Papieres durch Ozon zu bemessen. — Einen selbstregistrirenden ozonometrischen Apparat beschrieb Lankester (3). — Untersuchungen über

(1) Compt. rend. XLVI, 287. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 79. — (3) Pharm. J. Trans. XVIII, 290; Chem. Centr. 1859, 110.

den Ozongehalt der Atmosphäre, nach Beobachtungen die zu Prag und an mehreren anderen Orten Böhmens mit ozonometrischem Papiere angestellt wurden, hat J. Boehm (1) veröffentlicht, und namentlich den Einflufs des Windes und der Zuführung von frischer, nicht durch die Emanationen gröfserer Städte veränderter Luft auf die Färbung solchen Papieres erörtert. Ozon.

Ueber die Einwirkungen des Ozons auf organische Verbindungen hat Gorup-Besanez (2) Versuche angestellt. Er erinnert zunächst daran, dafs nach His (3) Blut bei dem Schütteln mit ozonisirter Luft so vollständig, unter Bildung von Kohlensäure und Wasser, oxydirt werden kann, dafs die entstehende farblose Flüssigkeit nur noch sehr wenig organische Substanzen und keine eiweifsartigen Körper mehr enthält; ferner, dafs nach Erdmann's Beobachtung (4) Indigblau durch Ozon leicht zu Isatin umgewandelt wird. Seine eigenen Versuche, angestellt mit ozonhaltiger Luft, die durch Einwirkung von Phosphor auf atmosphärische Luft und Beseitigen der phosphorigen Säure mittelst Wasser dargestellt war, ergaben Folgendes. Cyankalium wird in wässeriger Lösung durch Ozon leicht zu cyans. Kali umgewandelt. Auf Harnstoff wirkt das Ozon nicht ein. In Wasser suspendirte Harnsäure nimmt das Ozon rasch auf; unter den Einwirkungsproducten wurden Allantoïn und Harnstoff nachgewiesen. Allantoïn, Alloxan, Kreatin, Leucin werden durch Ozon nicht oder nur sehr schwach angegriffen; Kreatinin langsam (die Lösung des Kreatinins zeigt nach der Einwirkung des Ozons nicht mehr alkalische Reaction und enthält nun eine Säure, wahrscheinlich auch Kreatin). Albumin wird in wässeriger Lösung durch ozonisirten Sauerstoff in der Art verändert,

(1) Wien. Acad. Ber. XXIX, 409. — (2) Wissenschaftl. Mitth. d. phys.-med. Soc. zu Erlangen I, 18; Ann. Ch. Pharm. CX, 86. — (3) Virchow's Archiv f. path. Anat. u. Physiol. X, 483. — (4) Jahresber. f. 1857, 486.

Ozon. dafs es die Fällbarkeit durch alle jene Agentien verliert, welche Albumin und Albuminate überhaupt fällen. Auch auf Caseïn wirkt das Ozon energisch ein; das Caseïn scheint hierbei zunächst in eine Substanz von den Eigenschaften des Albumins umgewandelt zu werden, die bei weiterer Einwirkung des Ozons wieder zerstört wird. Unter den Bestandtheilen der Milch wird das Caseïn von Ozon am leichtesten, der Milchzucker aber gar nicht angegriffen. Fibrin, Knochenleim, Rohrzucker, Inosit zeigten sich gegen Ozon indifferent; Stärkemehl wirkte nur sehr langsam ein. Amylalkohol wird durch Ozon zu Valeraldehyd, dieses dann zu Valeriansäure umgewandelt. Zimmtöl nimmt das Ozon rasch auf, ohne dafs es dabei verändert würde, wirkt aber dann gegen andere Körper wie mit Ozon beladenes Terpentinöl. Hippursäure, Amygdalin, Salicin verhalten sich gegen Ozon indifferent, ebenso gereinigte Galle, während Ozon bei der Einwirkung auf ungereinigte Galle den Farbstoff derselben und wahrscheinlich auch den Schleim zerstört. Gerbsäure nimmt in wässeriger Lösung das Ozon begierig auf; die Gerbsäure scheint hierbei allmälig vollständig verbrannt zu werden; als intermediäre Einwirkungsproducte bilden sich Oxalsäure und ein aus alkalischer Kupferoxydlösung Kupferoxydul reducirender, anscheinend nicht gährungsfähiger Körper.

Wasserstoff. G. Osann hat seine Untersuchungen (1) über den electrolytisch-ausgeschiedenen Wasserstoff, welchen er als Ozon-Wasserstoff bezeichnet, und über die Beziehungen dieser activeren Modification des Wasserstoffs zum Ozon-Sauerstoff fortgesetzt. Er theilt darüber Folgendes mit (2). Die gröfsere reducirende Wirksamkeit, welche der s. g. Ozon-Wasserstoff auf schwefels. Silberoxyd ausübt, beruht

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 316; f. 1854, 286 f.; f. 1855, 292; f. 1856, 273; f. 1857, 81. — (2) Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg IX, 182; Chem. Centr. 1858, 679.

nicht etwa auf einer Beimischung von Arsenwasserstoff. Wasserstoff.
Dafs für die Darstellung des Ozon-Wasserstoffs eine frisch bereitete Mischung von Wasser mit dem Destillat von rauchendem Vitriolöl anzuwenden sei (1), fand Osann auch bei neueren Versuchen bestätigt. Die Gegensätzlichkeit des Ozon-Wasserstoffs zu dem Ozon-Sauerstoff geht nach Osann daraus hervor, dafs, wie in einer mit etwas Wasser versetzten weingeistigen Guajaktinctur in dem galvanischen Strom an der positiven Electrode in Folge der Ausscheidung von Ozon-Sauerstoff Bläuung eintritt, so in einer mit Eisenchlorid versetzten Lösung von Ferridcyankalium unter denselben Umständen an der negativen Electrode sich Bläuung zeigt, und zwar nach Osann in Folge der Ausscheidung von Ozon-Wasserstoff (2); ferner aus der Reduction von Silber bei dem Ueberleiten von Ozon-Wasserstoff über Glasstücke, die mit wässerigem schwefels. Silberoxyd befeuchtet sind; ferner daraus, dafs, wie feuchter Platinschwamm in einem Strom von gewöhnlichem Sauerstoffgas bis zum Entweichen des Wassers erhitzt und darin erkaltet nun, in Folge der Ozonisirung des in seinen Poren enthaltenen Sauerstoffs, in Jodkaliumkleister Bläuung hervorbringt, so auch Platinschwamm in gleicher Weise in gewöhnlichem Wasserstoffgas behandelt in seinen Poren Ozon-Wasserstoff enthält, was daraus zu ersehen, dafs derselbe nun aus wässerigem schwefels. Silberoxyd Silber reducirt. Ozon-Wasserstoff, mit verdünnter Salpetersäure abgesperrt und ein in die Flüssigkeit tauchendes Platinblech enthaltend, zeigte eine allmälige Volumverminderung; gewöhnlicher Wasserstoff zeigte unter den nämlichen Umständen dieselbe nicht. Feuchte Kohle, in gewöhnlichem Wasserstoff bis zum Entweichen des Wassers erhitzt und erkalten ge-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 82. — (2) Osann hält es für weniger wahrscheinlich, dafs hier eine Zersetzung des Eisenchlorids zu Chlor und Eisenchlorür eintrete; vgl. Jahresber. f. 1856, 242.

Wasserstoff. lassen, zeigt gegen schwefels. Silberoxyd keine reducirende Wirksamkeit; letztere zeigt sich hingegen deutlich bei Kohle, die auch nur kurze Zeit als negative Electrode in verdünnte Schwefelsäure eintauchte und in ihren Poren Ozon-Wasserstoff aufnahm. Das Ozon-Wasserstoff schien auch (schwach säuerlich) zu riechen und eingeathmet zum Husten zu reizen. In einem Apparat, in welchem Sauerstoff sich durch electrische Funken deutlich ozonisiren liefs, war eine Umwandlung von gewöhnlichem Wasserstoff in Ozon-Wasserstoff nicht zu bewerkstelligen.

Magnus (1) fand für Wasserstoff, welcher an einer Platinelectrode durch die Electrolyse von verdünnter reiner Schwefelsäure entwickelt war, keine besondere reducirende Wirksamkeit, namentlich nicht dafs derselbe aus schwefels. Silberoxyd Silber reducire; ebensowenig fand er solche Wirksamkeit für platinirtes Platin oder eisenfreie Kohle, wenn daran als negativer Electrode Wasserstoff electrolytisch entwickelt war. Das an einer aus Kohle, wie sie zu Bunsen'schen Batterien verwendet wird, bestehenden negativen Electrode entwickelte Wasserstoffgas fällt wegen beigemischten Schwefelwasserstoffs aus wässerigem schwefels. Silberoxyd Schwefelsilber, und solche Kohle reducirt, nachdem sie als negative Electrode gedient, aus wässerigem schwefels. Silberoxyd Silber, aber in Folge davon, dafs in ihr Eisen reducirt wurde. Kohle, wie sie zu Bunsen'schen Batterien aus Steinkohle dargestellt wird, ist durch den Schwefelkiesgehalt der Steinkohlen eisenhaltig, und selbst nach oft wiederholtem Auskochen mit Salzsäure oder Salpetersäure oder Königswasser enthält sie noch Eisen und giebt sie bei der Verwendung als negative Electrode noch Schwefelwasserstoff; solche Kohle reducirt auch nach dem Glühen in trockenem gewöhnlichem Wasserstoff Silber aus Silbersalzen.

(1) Pogg. Ann. CIV, 555.

— Osann (1) beharrt dabei, dafs aus einer Mischung von frisch destillirter rauchender Schwefelsäure und Wasser bei der Zersetzung durch einen hinreichend starken electrischen Strom ein Ozon-Wasserstoff mit den von ihm angegebenen Eigenschaften darzustellen sei; ferner dabei, dafs Platin, welches als negative Electrode gedient, in Folge der Beladung mit Ozon-Wasserstoff reducirende Wirksamkeit besitze; und endlich dabei, dafs die reducirende Wirksamkeit von Kohle, die als negative Electrode gedient, nicht oder nicht ganz auf dem Gehalt an reducirtem Eisen beruhe. Wasserstoff.

Geuther (2) hat Untersuchungen angestellt über das Verhalten des Wasserstoffs im Entstehungszustand gegen einige organische Chlor- und Nitroverbindungen. Anderthalb-Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 wird, wenn man zu dem Gemenge desselben mit gekörntem Zink und Wasser von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure (3) setzt und öfters umschüttelt, allmälig vollständig zu Einfach-Chlorkohlenstoff C_4Cl_4, welcher dann mit den Wasserdämpfen überdestillirt werden kann (so dargestellter Chlorkohlenstoff von der Zusammenzetzung C_4Cl_4 ergab den Siedepunkt 116°,7, das spec. Gew. 1,612 bei 10°); Geuther empfiehlt dieses Verfahren für die Bereitung von C_4Cl_4. Läfst man auf Zweifach-Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 (4) in einem Kolben, auf welchen eine das

(1) Aus d. Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg v. 30. Oct. 1858 in Chem. Centr. 1858, 949; Pogg. Ann. CVI, 326. Vgl. auch eine Mittheilung Osann's über anschauliche Demonstration der Reactionen des Ozon-Sauerstoffs und des Ozon-Wasserstoffs in d. Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg IX, 258. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVII, 212; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 815. — (3) Salzsäure an der Stelle der Schwefelsäure angewendet bringt die Umwandlung zu C_4Cl_4 nicht hervor. — (4) Derselbe war aus Schwefelkohlenstoff und Chlorgas dargestellt. Zur Befreiung des Zweifach-Chlorkohlenstoffs von Schwefelkohlenstoff empfiehlt Geuther, die Mischung beider mit Alkohol bis zur vollständigen Lösung zu versetzen, dann alkoholische Kalilösung zuzufügen bis die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr dunkler wird,

Verdampfende verdichtende und zurückleitende Röhre aufgesteckt ist, Zink und verdünnte Schwefel- oder Salzsäure einwirken, so wird ersterer allmälig zu Chloroform C_2HCl_3 und Chlorwasserstoff; das Chloroform (von welchem sich eine erhebliche Menge gebildet hat, wenn das Wasserstoffgas sich nicht mehr in kleinen Bläschen, sondern in grofsen Blasen entwickelt) geht bei längerer Einwirkung von Zink und verdünnter Säure in eine niedriger siedende Substanz, wohl $C_2H_2Cl_2$, über. — Nitrobenzol giebt, wie schon Hofmann (1) gefunden, bei Einwirkung von Zink und verdünnter Säure Anilin; salpetrigs. Aethyl gab mit Zink und verdünnter Salzsäure (bei 0° und unter Zurückleiten des Verdampfenden) viel Ammoniak und eine geringe Menge Aethylamin.

Wasser. Ueber die Einwirkung des reinen Wassers auf reine Glas- oder Platinflächen, dafs nach dem Verdunsten eines Tropfens die Stelle, wo er war, bei dem Anhauchen der Fläche wieder bemerkbar wird, hat G. Genth (2) Mittheilungen gemacht. — Meister (3) hat die ältere unrichtige Ansicht (4), dafs die Ausdehnung bei dem Gefrieren des Wassers zu Eis auf dem Freiwerden von Luft beruhe, reproducirt. — Faraday (5) hatte schon früher gefunden, dafs zwei feuchte Eisstücke bei 0° in Berührung gebracht sich fest mit einander vereinigen; Versuche von Tyndall und Huxley (6) haben jetzt dargethan, dafs Eis bei 0° durch starken Druck in jede beliebige Form gebracht wer-

durch gelindes Erwärmen die Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in xanthons. Kali zu befördern, und den unverändert gebliebenen Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 mittelst Wasser abzuscheiden und zu waschen. — (1) Ann. Ch. Pharm. LV, 200. — (2) J. pr. Chem. LXXV, 237. — (3) Pogg. Ann. CIV, 657. — (4) Vgl. Gehler's phys. Wörterb., neue Bearbeitung, III, 115. — (5) Athenaeum, Juni 1850. — (6) Phil. Trans. f. 1857, Part II; N. Arch. ph. nat. II, 200. Vgl. ferner Tyndall's Abhandlung über einige physikalische Eigenschaften des Eises in Phil. Trans. f. 1858, Part I; Phil. Mag. [4] XVI, 333; im Ausz. N. Arch. ph. nat. I, 5; Pogg. Ann. CIII, 157.

den kann, und zwar in der Art, dafs dabei wieder ganz dichtes Eis entsteht. W. Thomson (1) hat diese s. g. Plasticität des Eises vom theoretischen Gesichtspunkte aus besprochen. Forbes (2) hat hervorgehoben, dafs Eisstücke bei 0° auch ohne stärkeren Druck fest an einander haftend werden, und dafs ein solches Anfrieren auch zwischen Metallen und Eis statt haben kann; er hat ferner Beobachtungen mitgetheilt, wonach Eis nach längerem Verweilen in Wasser und allmäligem Schmelzen doch im Inneren eine Temperatur, die etwas unter 0° ist, hat. A. Mousson (3) hat Versuche beschrieben, nach welchen Wasser in capillaren Röhren und in dünnen Schichten zwischen zwei Glasplatten unter 0° flüssig bleibt, und welche ihn folgern lassen, dafs alle Kräfte, welche die Umstellung der Theilchen erschweren, auch das Flüssigbleiben des Wassers unter 0° begünstigen; bei dem Formen von Eis durch starken Druck nahe bei 0° beobachtete er theilweise Schmelzung, die er einer Wärmeentwicklung aus der mechanischen Arbeit zuschreibt; endlich beschrieb er noch, wie bis zu — 3° wenigstens das Gefrieren von Wasser durch Absperren desselben, so dafs keine Ausdehnung stattfinden konnte, verhindert wurde, und wie andererseits Eis bei — 18° durch hinlänglich starken Druck zu flüssigem Wasser umgewandelt wurde (4). Wasser.

Perrot (5) fand, wie früher schon Grove (6), dafs der Wasserdampf durch den electrischen Funken zersetzt wird. Bei der Zerlegung des Wasserdampfes durch die

(1) Aus d. Proceed. of the London R. Soc., 7. Mai 1857, in N. Arch. ph. nat. I, 188. — (2) Aus d. Proceed. of the Edinb. R. Soc., 19. April 1858, in N. Arch. ph. nat. III, 305; Phil. Mag. [4] XVI, 544; Sill. Am. J. [2] XXVI, 402. — (3) Pogg. Ann. CV, 161; N. Arch. ph. nat. III, 296. — (4) Ueber die Erniedrigung des Gefrierpunkts des Wassers durch Druck vgl. Jahresber. f. 1850, 47 f. — (5) Compt. rend. XLVI, 180, XLVII, 351; Instit. 1858, 36, 287; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 113. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 326.

Funken einer Inductions-Electrisirmaschine war das am negativen Pole entwickelte Gas Knallgas mit einem Ueberschusse an Wasserstoff, das am positiven Pole entwickelte Gas Knallgas mit einem Ueberschusse an Sauerstoff, und Perrot schliefst, es habe hier neben einer einfachen Spaltung des Wassers durch die hohe Temperatur auch, in untergeordnetem Grade, electrolytische Zerlegung desselben stattgefunden. Von letzterer war Nichts bemerkbar, als der Wasserdampf durch die Funken einer Reibungs-Electrisirmaschine zerlegt wurde.

Kohlenstoff. Nach Stenhouse (1) wird der unangenehme Geruch, welchen das aus verdünnter Schwefel- oder Salzsäure mit käuflichem Zink, und mehr noch das mit Schmiede- oder gar mit Gufseisen bereitete Wasserstoffgas besitzt, vollständig beseitigt, wenn man das Gas durch eine mit Holzkohlestückchen gefüllte Röhre leitet; die Wirksamkeit der Holzkohle dauert lange, und kann ihr durch Glühen in verschlossenen Gefäfsen wiedergegeben werden. In gleicher Weise läfst sich das aus Kreide oder Kalkstein mittelst verdünnter Schwefelsäure entwickelte stets widerlich riechende Kohlensäuregas geruchlos machen.

Kohlens. Salze. Ueber die Verbindungen von Kohlensäure mit Oxyden R_2O_3 lagen widersprechende Angaben vor (2). Wallace (3) hat die Niederschläge untersucht, welche durch Fällen der entsprechenden Chloride mit kohlens. Natron unter Anwendung kalter und sehr verdünnter Lösungen, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen bei gewöhnlicher Tem-

(1) Pharm. J. Trans. XVII, 420; Ann. Ch. Pharm. CVI, 125; Dingl. pol. J. CXLVIII, 461; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 247; Chem. Centr. 1858, 544. — (2) Vgl. über kohlens. Thonerde Jahresber. f. 1849, 265; f. 1854, 297; f. 1856, 551, über kohlens. Chromoxyd L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 561; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 414; f. 1856, 551, über kohlens. Eisenoxyd L. Gmelin's Handb. d. Chem. III, 208; Jahresber. f. 1856, 551. — (3) Chem. Gaz. 1858, 410.

peratur über Schwefelsäure (welche beide Operationen sehr lange Zeit in Anspruch nahmen) dargestellt waren. Der Thonerde-Niederschlag ergab die Zusammensetzung 3 Al_2O_3, 2 CO_2, 9 HO (er verlor bei 100° nur sehr wenig an Gewicht); der graulich-grüne Chromoxyd-Niederschlag Cr_2O_3, CO_2, 4 HO (er verlor bei 100° nur eine Spur Wasser; dieselbe Zusammensetzung ergab der mit kohlens. Ammoniak gefällte, erst an der Luft, dann bei 100° getrocknete Niederschlag); der Eisenoxyd-Niederschlag 3 Fe_2O_3, CO_2, 6 HO (bei 100° getrocknet 2 HO weniger; ein aus salpeters. Eisenoxyd mit kohlens. Natron gefällter Niederschlag ergab 9 Fe_2O_3, CO_2, 12 HO). — Wallace hebt noch hervor, dafs diese kohlens. Oxyde, noch begieriger als die reinen Oxydhydrate (1), kleine Mengen Kalk, die in Lösung (z. B. in dem Auswaschwasser) ihnen dargeboten werden, chemisch binden.

Bor. Borverbindungen.

Reichardt (2) hat die für die Abscheidung der Borsäure aus Borax angegebenen Verfahrungsweisen besprochen; er selbst empfiehlt, die Boraxlösung mit etwas überschüssiger Salzsäure zu versetzen, bei 100° zur staubigen Trockne einzudampfen, und das Chlornatrium mittelst möglichst wenig kalten Wassers auszuziehen. C. Tissier (3) hat seine Versuche über das Verhalten der wässerigen Borsäure zu Oxyden u. a., deren Resultate nach früheren Veröffentlichungen bereits besprochen wurden (4), jetzt ausführlicher mitgetheilt.

C. A. Martius (5) hat mehrere Verbindungen des Chlorbors BCl_3 untersucht. Chlorcyangas wird bei dem Zuleiten zu kalt gehaltenem Chlorbor unter starker Wärmeentwicklung absorbirt. Es bildet sich eine weifse lockere krystallinische Substanz; bleibt viel Chlorbor ungesättigt, so scheidet sich die Verbindung allmälig in kleinen farb-

(1) Ueber Verbindungen von Basen R_2O_3 mit Kalk vgl. Jahresber. f. 1851, 336. — (2) Zeitschr. Pharm. 1858, 1, 17. — (3) J. pharm. [3] XXXIV, 8, 93. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1854, 299; f. 1857, 94. — (5) Ann. Ch. Pharm. CIX, 79; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 221.

Borverbindungen. losen Prismen aus. Dieselbe ist $BCl_3 + C_2NCl$; sie riecht nach Chlorcyan, raucht schwach an feuchter Luft, wird durch Wasser unter starker Erhitzung zu Chlorcyangas, Borsäure und Salzsäure zersetzt, verhält sich in ähnlicher Weise zu wasserfreiem Alkohol, ist erst in ziemlich hoher Temperatur (stets unter theilweiser Zersetzung und Zurücklassung einer weifsen Substanz) sublimirbar. — Die bereits von Berzelius dargestellte Verbindung des Chlorbors mit Ammoniak bereitete Martius durch Zuleiten von trocknem Ammoniakgas zu gut abgekühltem flüssigem Chlorbor; die unter heftiger Wärmeentwicklung entstehende Verbindung ist, wenn mit Ammoniak vollkommen gesättigt, ein weifses fein-krystallinisches Pulver $2\ BCl_3 + 3\ NH_3$, welches an der Luft nicht raucht, durch Wasser unter Erhitzung zu Chlorammonium, Borsäure und Salzsäure zersetzt wird, für sich erhitzt unverändert sublimirt, bei dem Durchleiten des mit Ammoniakgas gemischten Dampfs durch ein glühendes Rohr zu Stickstoffbor umgewandelt wird. — Wird der Dampf von wasserfreier Blausäure zu abgekühltem Chlorbor geleitet, so entsteht eine den vorhergehenden ähnliche feste Verbindung, die aber bei gewöhnlicher Temperatur sich zu einer nicht näher untersuchten braunen Flüssigkeit zu zersetzen beginnt.

Phosphor. Schrötter (1) hat die von Napoli (2) bezüglich der Entdeckung der rothen Modification des Phosphors erhobenen Prioritätsansprüche zurückgewiesen.

Phosphorsäure. Ueber die Bereitung der Phosphorsäure aus rothem Phosphor durch Salpetersäure hat A. Göpel (3) Mittheilungen gemacht.

H. Sainte-Claire Deville und H. Caron (4) haben Untersuchungen ausgeführt über die künstliche Nach-

(1) Wien. Acad. Ber. XXVII, 526. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 96. — (3) Arch. Pharm. [2] XCIV, 289. — (4) Compt. rend. XLVII, 985; Instit. 1858, 418; im Ausz. Rép. chim. pure I, 170; Ann. Ch. Pharm. CIX, 242; Chem. Centr. 1859, 157.

bildung mehrerer Mineralien, welche phosphors. Salz nebst Chlor- oder Fluormetall enthalten. Von solchen Verbindungen sind hexagonal krystallisirende bekannt, wie der Apatit 3 (3 CaO, PO_5) + Ca $\frac{Cl}{Fl}$, und ein monoklinometrisch krystallisirendes Mineral, der Wagnerit 3 MgO, PO_5 + MgFl. Deville und Caron haben mehrere Verbindungen, welche dem Apatit und welche dem Wagnerit analog zusammengesetzt und theilweise noch nicht natürlich vorkommend gefunden worden sind, dargestellt: Phosphorsäure.

Dem Apatit entsprechend :	Dem Wagnerit entsprechend :
3 (3 CaO, PO_5) + CaCl (Apatit)	3 MgO, PO_5 + MgCl (Wagnerit)
3 (3 PbO, PO_5) + PbCl (Pyromorphit)	3 CaO, PO_5 + CaCl
3 (3 BaO, PO_5) + BaCl	3 MnO, PO_5 + MnCl
3 (3 SrO, PO_5) + SrCl	3 $\frac{Mn}{Fe}$O, PO_5 + $\frac{Mn}{Fe}$Cl (s. g. Eisenapatit).

In diesen Verbindungen kann ein Theil oder der ganze Betrag des Chlorgehalts durch Fluor vertreten sein, ohne daſs die Krystallform dadurch abgeändert wird. Deville und Caron heben hervor, daſs in die dem Apatit entsprechenden Verbindungen nur solche Oxyde eingehen, deren kohlens. Salze rhombisch krystallisiren, in die dem Wagnerit entsprechenden solche Oxyde, deren kohlens. Salze rhomboëdrisch krystallisiren, und daſs die Darstellung einer Apatit-artigen Verbindung mit einem Oxyd der letzteren Art oder einer Wagnerit-artigen Verbindung mit einem Oxyd der ersteren Art nicht gelang (nur der Kalk figurirt, dem Dimorphismus des kohlens. Kalks entsprechend, in beiden Reihen von Verbindungen). Zur Darstellung dieser Verbindungen wird das phosphors. Salz (dreibasisch-phosphors. Kalk z. B., oder ein phosphors. Salz, das durch Glühen von 1 Aeq. käuflichem phosphors. Ammoniak mit 3 Aeq. des fraglichen Oxyds oder des salpeters. Salzes desselben bereitet ist) mit einem Ueberschuſs des entsprechenden Chlorürs (oder Chlorürs und Fluorürs) zum Schmelzen erhitzt (1), und nach dem Erkalten, wobei die Verbin-

(1) Dieses Schmelzen muſs in Gefäſsen aus Gaskohle vorgenommen werden, da irdene Tiegel durch die phosphors. Salze sehr stark angegriffen werden.

dung auskrystallisirt, der Ueberschufs des Chlorürs durch Waschen beseitigt. Der s. g. Eisen-Apatit wurde durch Behandeln von phosphors. Eisen mit Manganchlorür dargestellt und manchmal in Krystallen von mehr als 1^{cm} Länge erhalten. Die Apatit- und die Wagnerit-artigen Verbindungen sind bei verhältnifsmäfsig nicht hoher Temperatur in dem Dampf des Chlorürs, das in ihre Zusammensetzung eingeht, flüchtig und sublimirbar.

Phosphorsuperchlorid. H. Schiff (1) hat zur Vervollständigung seiner früheren Angaben (2) über das Verhalten des Phosphorsuperchlorids noch Folgendes mitgetheilt. Bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Chromsäure oder chroms. Kali entstehen Phosphoroxychlorid und Chromacichlorid, und in Folge secundärer Einwirkung auf das letztere (3) Chromchlorid. Auf ganz trockenes Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan- und Ferrocyankalium wirkt säurefreies Phosphorsuperchlorid nicht ein. Auf chlors. Kali wirkt es in der Kälte wenig, in höherer Temperatur lebhafter ein, wobei aufser Phosphoroxychlorid ein dunkelgelbes Gas erhalten wird, das ohne zu explodiren erhitzt werden kann und in verdünnte Kalilösung geleitet Chlorkalium, chlors. und unterchlorigs. Kali bildet. Schwefelcyankalium und Phosphorsuperchlorid geben bei mäfsiger Wärme gasförmiges Chlorcyan, Phosphorsulfochlorid und Chlorkalium ($KCyS_2 + PCl_5 = CyCl + KCl + PS_2Cl_3$; auch die Bildung von etwas Schwefelchlorür wurde beobachtet); findet die Einwirkung bei höherer Temperatur statt, so sind im Destillat aufser Phosphorsulfochlorid und (gröfseren Mengen) Schwefelchlorür auch Dreifach-Chlorphosphor und festes Chlorcyan enthalten, und der rothgelbe Rückstand hinterläfst bei dem Ausziehen des Chlorkaliums mit Wasser eine aus Schwefel und gelben Zersetzungsproducten des Schwefel-

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 116; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 71. — (2) Jahresber. f. 1857, 104. — (3) Vgl. daselbst, 106 f.

cyankaliums bestehende Masse (Schiff betrachtet es als das Wahrscheinlichste, daſs zuerst die Zersetzung: 6 $KCyS_2$ + 2 PCl_5 = 2 Cy_3Cl_3 + 2 S_2Cl + 2 KCl + 4 KS_2 + 2 P stattfinde und dann die weiteren Einwirkungen: 2 P + 3 PCl_5 = 5 PCl_3 und: 4 KS_2 + 2 PCl_5 = 2 PS_2Cl_3 + 4 KCl + 4 S vor sich gehen, und daſs die gelben Zersetzungsproducte des Schwefelcyankaliums durch nebenhergehende Zersetzung dieses Salzes für sich bei dem Erhitzen entstehen). Ein Versuch, ob Cyanursäure mit Phosphorsuperchlorid festes Chlorcyan gebe, führte zu keinem positiven Resultate; auch bei dem Erwärmen fand keine Einwirkung statt.

Schwefel.

In dem vorhergehenden Jahresberichte, S. 109 ff., wurde besprochen, daſs Berthelot bei seinen Untersuchungen über die verschiedenen Zustände des Schwefels zu dem Resultat kam, der als electronegativer Bestandtheil in einer Verbindung enthaltene und als solcher aus derselben ausgeschiedene Schwefel sei die rhombisch-krystallisirende, in Schwefelkohlenstoff lösliche Modification, der als electropositiver Bestandtheil in einer Verbindung enthaltene und als solcher aus derselben abgeschiedene Schwefel hingegen die amorphe, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification. Gegen diese Anschauungsweise, daſs diese verschiedenen Modificationen des Schwefels den verschiedenen Rollen entsprechen, welche der Schwefel bezüglich des Eingehens chemischer Verbindungen (daſs er darin bald als electronegativer, bald als electropositiver Bestandtheil enthalten ist) spielen kann, hat sich Cloëz (1) ausgesprochen. Berthelot hatte besonders hervorgehoben, daſs, wie schon früher (2) beobachtet war, der (electropositive) Schwefel des Chlorschwefels bei der Zersetzung des letzteren durch Wasser amorph und in Schwefelkohlenstoff unlöslich abge-

(1) Compt. rend. XLVI, 485; Instit. 1858, 85; J. pr. Chem. LXXIV; 205; Cimento VII, 166. — (2) Jahresber. f. 1851, 314 f.

Schwefel. schieden werde; Cloëz fand, dafs der aus Chlor- oder Bromschwefel abgeschiedene Schwefel allerdings gröfstentheils amorph und unlöslich ist, wenn die Zersetzung durch Wasser sehr rasch vor sich ging, hingegen gröfstentheils krystallinisch und löslich, wenn man die Zersetzung (durch sehr langsames Zutretenlassen feuchter Luft zu dem Chlor- oder Bromschwefel) nur sehr allmälig vor sich gehen liefs. Aehnliches ergab sich bezüglich des bei der Zersetzung der unterschwefligs. Salze sich abscheidenden Schwefels. Auch der aus Verbindungen, worin der Schwefel als negativer Bestandtheil enthalten ist, wie z. B. aus Schwefelwasserstoff und Schwefelmetallen, durch oxydirende Agentien abgeschiedene Schwefel ist nach Cloëz keineswegs stets krystallinischer löslicher, sondern derselbe kann auch in der amorphen unlöslichen Modification abgeschieden werden; wenn bei der Zersetzung solcher Schwefelverbindungen in wässeriger Lösung durch den electrischen Strom der Schwefel ganz als krystallinischer löslicher abgeschieden wird, so beruht dies nach Cloëz darauf, dafs amorpher unlöslicher Schwefel bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalimetallen wie auch von ätzenden oder kohlens. Alkalien zu krystallinischem löslichem umgewandelt wird. Cloëz ist geneigt, anzunehmen, der Schwefel scheide sich stets aus einer Verbindung zunächst in der amorphen unlöslichen Modification aus, aber diese werde, als wenig beständig, langsam für sich (so z. B. wenn die Ausscheidung nur sehr allmälig vor sich gehe), rascher bei Einwirkung solcher Agentien, wie die eben genannten, zu der krystallinischen löslichen Modification umgewandelt. Dafs der Schwefel in den Verbindungen, in welchen er den negativen Bestandtheil ausmacht, nicht als in der löslichen Modification enthalten anzunehmen ist, geht nach Cloëz noch besonders daraus hervor, dafs bei der Zersetzung des Kalisalzes der Schwefelarsensäure AsO_3S_2 (1) durch concen-

(1) Ann. ch. phys. [3] XIII, 44; Ann. Ch. Pharm. LVI, 216; ferner Jahresber. f. 1847 u. 1848, 425.

trirte Salzsäure, und ebenso bei der Electrolyse der wässerigen Lösung desselben (am positiven Polende) sich amorpher unlöslicher Schwefel ausscheidet.

Berthelot hatte zur Unterstützung seiner Ansichten angeführt, dafs amorpher Schwefel leichter als krystallinischer solche Verbindungen eingeht, in welchen der Schwefel als positiver Bestandtheil enthalten ist, sich z. B. in zweifach-schwefligs. Kali viel rascher unter Bildung von Trithionsäure löst. Nach Péan de Saint Gilles (1), welcher die Ansichten Berthelot's theilt, wird krystallinischer Schwefel durch kochende Salpetersäure kaum angegriffen und entwickelt derselbe in ihr nur sparsam salpetrige Dämpfe, während amorpher unlöslicher Schwefel in Salpetersäure bei 80° heftig angegriffen wird und sich, unter Entwicklung von Untersalpetersäure, rasch fast vollständig löst (ein Rückstand bleibt, weil durch die Temperaturerhöhung ein Theil des Schwefels zu krystallinischem umgewandelt wird). Aus den Schwefelblumen, einem Gemenge von amorphem und krystallinischem Schwefel, kann der erstere durch Erhitzen mit Salpetersäure auf 80° in Zeit weniger Minuten ausgezogen werden. Péan de Saint-Gilles betrachtet es als erwiesen, dafs der amorphe (positive) Schwefel sich leichter oxydirt, als der krystallinische (negative); im Gegensatze hierzu bildet sich, wie er bestätigt gefunden, Schwefelquecksilber leichter bei dem Zusammenreiben von Quecksilber mit krystallinischem (negativem) Schwefel, als mit amorphem (positivem).

Berthelot (2) hat, in Entgegnung auf Cloëz Abhandlung, hervorgehoben, dafs er selbst schon früher die Nothwendigkeit dargelegt, bei Abscheidung des Schwefels aus Verbindungen, um zu erkennen in welcher Modification

(1) Compt. rend. XLVI, 570; Instit. 1858, 102; Ann. ch. phys. [3] LIV, 49. — (2) Compt. rend. XLVI, 571; Instit. 1858, 103; Cimento VII, 241.

Schwefel. er darin enthalten gewesen sei, die Zersetzung möglichst rasch und ohne erhebliche Wärmeentwicklung vor sich gehen zu lassen, weil sonst in den Fällen, wo der Schwefel wirklich als amorpher unlöslicher ausgeschieden wird, eine Umwandlung desselben in krystallinischen löslichen während des Versuchs eintreten kann. Er erklärt hiervon ausgehend einige der von Cloëz angeführten Thatsachen; er beharrt dabei, dafs bei der Zersetzung von reinen Mehrfach-Schwefelmetallen nur krystallinischer Schwefel ausgeschieden wird; er betrachtet es nicht als ausgemacht, dafs in der Schwefelarsensäure AsO_3S_2 der Schwefel wirklich zu dem electronegativen Bestandtheil gehöre und jene Säure der Arsensäure AsO_5 ganz analog sei. Er hebt endlich noch besonders hervor, wie sich die verschiedenen Modificationen des Schwefels bei der Einwirkung derselben Agentien verschieden verhalten, und dafs namentlich eine Modification des Schwefels dabei einen Uebergang in eine andere zeigt, wenn die letztere in der sich bildenden Verbindung seinen Ansichten nach anzunehmen ist, und als Ergänzung des früher in dieser Beziehung Mitgetheilten (1) führt er an, dafs krystallinischer Schwefel, mit Salpetersäure bis zum Schmelzen gekocht, theilweise Umwandlung zu amorphem Schwefel zeigt. Ein weiterer Beleg dafür, dafs krystallinischer löslicher (negativer) Schwefel sich leichter mit Metallen vereinigt, als amorpher unlöslicher (positiver), ist nach Berthelot, dafs ersterer mit Eisen und Wasser innig gemengt in derselben Zeit viel mehr Schwefeleisen bildet, als letzterer unter denselben Umständen (auf die Menge des gebildeten Schwefeleisens wurde aus der Menge des bei Behandlung der Masse mit einer Säure sich entwickelnden Schwefelwasserstoffs geschlossen).

Cloëz (2) hat wiederum, zur weiteren Bestreitung von

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 113. — (2) Compt. rend. XLVII, 819; Instit. 1858, 381.

Berthelot's Ansichten, Folgendes mitgetheilt. Die von Berthelot gemachte Angabe (1), dafs der durch Electrolyse von wässerigem Schwefelwasserstoff an dem positiven Polende ausgeschiedene Schwefel in Schwefelkohlenstoff vollständig löslich und krystallinisch sei, im Gegensatz zu dem aus wässeriger schwefliger Säure am negativen Polende ausgeschiedenen amorphen unlöslichen Schwefel, fand Cloëz nicht bestätigt; bei der Electrolyse von wässerigem Schwefelwasserstoff schied sich am positiven Pol Schwefel ab, welcher überwiegend aus amorphem unlöslichem Schwefel bestand (die Menge des darin enthaltenen krystallinischen löslichen Schwefels war um so gröfser, je langsamer die Ausscheidung von Schwefel vor sich ging). Ebenso widerspricht Cloëz dem, was Péan de Saint-Gilles und Berthelot über die Geneigtheit der verschiedenen Modificationen des Schwefels, sich mit Metallen zu verbinden, angegeben hatten. Amorpher Schwefel geht nach Cloëz sogar anscheinend leichter mit Quecksilber Verbindung ein, als krystallinischer; und unlöslicher Schwefel (aus Schwefelblumen) verbindet sich leicht mit Quecksilber, ohne vorher zu löslichem Schwefel umgewandelt zu werden. Nicht der krystallinische, sondern im Gegentheil der amorphe Schwefel bildete bei Cloëz' Versuchen in Berührung mit Eisenfeile und Wasser unter sonst gleichen Umständen in gröfserer Menge sowie in kürzerer Zeit Schwefeleisen. (Die Menge des nach einer gewissen Zeit noch unverbundenen Schwefels wurde durch Ausziehen desselben mittelst verdünnter Kalilauge und Bestimmung des in Lösung gegangenen Schwefels ermittelt.) Wasserstoff im Entstehungszustand, aus verdünnter Salzsäure durch ein Metall entwickelt, kann sich mit in der Flüssigkeit suspendirtem Schwefel vereinigen, und zwar ist dies für jede Modification des Schwefels der Fall (der unlösliche Theil der Schwefelblumen Schwefel.

(1) Jahresber. f. 1857, 112.

Schwefel. bildete indessen hierbei mehr Schwefelwasserstoff, als feingepulverter krystallinischer Schwefel; die Art des angewandten Metalls übte einen sehr deutlichen Einflufs aus, sofern bei Anwendung von Aluminium am meisten, von Eisen weniger, von Zink am wenigsten Schwefelwasserstoff gebildet wurde). Eine concentrirte Lösung von übermangans. Kali oxydirt bei Siedehitze den freien Schwefel; war letzterer im Ueberschufs angewendet, so zeigt der Rückstand stets noch die ursprünglich angewendete Modification und es findet keineswegs etwa eine der Oxydation vorausgehende Umwandlung des krystallinischen löslichen Schwefels zu amorphem unlöslichem statt. Wenn unlöslicher Schwefel, aus Schwefelblumen dargestellt, vorzugsweise leicht durch Salpetersäure oder übermangans. Kali oxydirt wird, so beruht dies nach Cloëz nur auf der äufserst feinen Zertheilung solchen Schwefels; aus demselben Grunde verbindet sich diese Varietät des Schwefels vorzugsweise leicht mit Wasserstoff und mit Metallen. — Berthelot (1) hat hiergegen geltend zu machen gesucht, der von Cloëz bei der electrolytischen Zerlegung von wässerigem Schwefelwasserstoff erhaltene unlösliche Schwefel sei nicht durch primäre Electrolyse, sondern durch secundäre Oxydation des Schwefelwasserstoffs ausgeschieden worden. Er beharrt im Uebrigen dabei, dafs der amorphe Schwefel an sich, und nicht etwa nur in Folge feinerer Zertheilung, leichter oxydirbar sei als der krystallinische, und auch dabei, was er über die ungleiche Neigung der verschiedenen Modificationen des Schwefels, sich mit Eisen zu vereinigen, angegeben hatte. Ebenso hat Péan de Saint-Gilles (2) weitere Versuche veröffentlicht, nach welchen allerdings krystallinischer Schwefel viel leichter und reichlicher Verbindung mit Quecksilber eingeht, als unlöslicher (amorpher)

(1) Compt. rend. XLVII, 910; Instit. 1858, 418. — (2) Compt. rend. XLVIII, 398.

Schwefel unter denselben Umständen, und dieses verschiedene Verhalten auch nicht etwa die Folge ungleicher Zertheilung beider Varietäten des Schwefels ist. Schwefel.

Einer anderen Abhandlung von Berthelot (1) über die Darstellung der verschiedenen Modificationen des Schwefels und die Einwirkung der Wärme auf dieselben, worin er namentlich die verschiedenen Varietäten des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefels betrachtet, entnehmen wir Folgendes. — Der aus Schwefelblumen dargestellte unlösliche Schwefel ist die stabilste Varietät dieser Modification. Um ihn rein zu erhalten, zieht man die Schwefelblumen wiederholt mit siedendem Schwefelkohlenstoff aus bis sie an diesen Nichts mehr abgeben, erhitzt den Rückstand mit absolutem Alkohol um eine darin noch enthaltene, leichter in krystallinischen (löslichen) Schwefel übergehende Varietät des unlöslichen Schwefels krystallinisch zu machen, wiederholt nach dem Trocknen die Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, und trocknet den rückständig bleibenden Schwefel zwischen Fliefspapier und an der Luft vollständig. Ein Rückhalt an Alkohol läfst das so gewonnene Präparat rascher zu krystallinischem werden; möglichst sorgfältig in der angegebenen Weise dargestellter unlöslicher Schwefel war nach zwei Jahren nur zum dritten Theil in krystallinischen Schwefel übergegangen. Frisch bereitete Schwefelblumen enthielten 28 pC. unlöslichen Schwefel, länger aufbewahrte weniger (vor 30 bis 50 Jahren bereitete 15 pC.). — Der in dem nach starkem Erhitzen durch Eingiefsen in kaltes Wasser rasch abgekühlten Schwefel enthaltene unlösliche Schwefel, welcher durch oft wiederholtes Ausziehen des erst weichen, dann erhärtenden Schwefels mit Schwefelkohlenstoff dargestellt werden kann, ist weit weniger beständig und wird schon bei

(1) Instit. 1858, 128; Cimento VII, 419; theilweise Ann. ch. phys. [3] LV, 211.

Schwefel. gewöhnlicher Temperatur bald nachweisbar, rasch auch bei der Einwirkung von Wärme und schon bei mehrminutigem Kochen mit Alkohol zu krystallinischem Schwefel umgewandelt. Möglichst rein dargestellter unlöslicher Schwefel von dieser Art enthielt nach zwei Jahren 38 pC. löslichen Schwefel; rasch abgekühlter weicher Schwefel, welcher frisch bereitet 20 pC. unlöslichen Schwefel enthielt, enthielt nach einem Jahr nur noch 10 pC. an solchem. — Der aus unterschwefligs. Salzen durch starke Salzsäure abgeschiedene Schwefel kann nach einander 4 verschiedene Zustände zeigen: den flüssigen, in Schwefelkohlenstoff löslichen; den flüssigen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen; den taigigen unlöslichen; den festen unlöslichen. Diese Varietät des unlöslichen Schwefels ist die am wenigsten beständige; durch Erwärmen auf 100^0 wie auch durch andere Einwirkungen wird sie fast augenblicklich zu krystallinischem Schwefel umgewandelt. Aus unterschwefligs. Natron mittelst Salzsäure abgeschiedener, nicht weiter gereinigter und noch Chlornatrium eingemengt enthaltender Schwefel enthielt 1 Jahr nach seiner Darstellung in verschiedenen Portionen noch 6 bis 64 pC. unlöslichen Schwefel. — Viel beständiger, wie die vorhergehende Varietät des unlöslichen Schwefels, ist die durch Zersetzung des Chlorschwefels mittelst Wasser dargestellte. Der bei dieser Zersetzung sich abscheidende Schwefel ist nach einander flüssig und in Schwefelkohlenstoff löslich, weich und unlöslich, fest und unlöslich; der auf diese Art abgeschiedene Schwefel, wenn möglichst rasch isolirt, besteht fast ganz aus unlöslichem Schwefel. — Berthelot theilt noch speciell Versuche über die Einwirkung der Wärme (Erhitzen auf 100^0 und auf 111^0) auf die verschiedenen Varietäten des unlöslichen Schwefels mit; aus unterschwefligs. Salzen abgeschiedener wird am raschesten, aus weichem (nach starkem Erhitzen rasch abgekühlten) Schwefel dargestellter weniger rasch, aus Chlorschwefel abgeschiedener und aus Schwefel-

blumen dargestellter am langsamsten in die krystallinische Modification umgewandelt. Schwefel.

Der durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in rauchende Salpetersäure oder durch gegenseitige Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff abgeschiedene Schwefel kann, wenn er nach einiger Zeit hart geworden ist, nach E. Mulder (1) durch Behandlung mit kochendem Wasser wieder weich und elastisch gemacht werden; Mulder schreibt dies einer gemeinsamen Einwirkung des Wassers und der Wärme zu, sofern der Schwefel bei dem Erhitzen im Luftbad auf 100° dauernd in den krystallinischen Zustand übergeht.

Dafs sich der Schwefel aus einer Auflösung in monoklinometrischen Krystallen abscheide (2), läfst sich nach Debray (3) in folgender Weise mit Sicherheit bewirken. Schwefel wird mit der Hälfte seines Gewichtes an Schwefelkohlenstoff in eine starke Glasröhre gebracht, diese nach dem Austreiben der Luft durch Erhitzen bis zum Sieden verschlossen, dann über 80° erhitzt und nun in einem Strahle kalten Wassers rasch abgekühlt; es tritt zuerst keine Abscheidung ein, dann (namentlich bei gelindem Erschüttern) bilden sich lange durchsichtige Prismen; trennt man sofort durch Umkehren der Röhre die Flüssigkeit von diesen, so bilden sich in ersterer zuerst auch noch Prismen, dann rasch unter Wärmeentwicklung rhombische Schwefelkrystalle (manchmal setzt sich auch an den Wandungen der Röhre amorpher Schwefel ab); die wie angegeben von der Flüssigkeit möglichst getrennten Prismen werden bald undurchsichtig, die in der Flüssigkeit selbst befindlichen wandeln sich rasch zu einem Aggregat von rhombischen Pyramiden um.

(1) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, uitgegeven door G. J. Mulder; II. deel, 1. stuk, Onderzoekingen 79. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 366; f. 1852, 336; f. 1856, 296. — (3) Compt. rend. XLVI, 576; Instit. 1858, 105.

Schwefel.

Nach E. Mulder (1) tritt, wenn man Wasserdampf über geschmolzenen Schwefel streichen läfst und nun sammt dem mitgenommenen Schwefel durch eine glühende Glasröhre leitet, Zersetzung des Wassers durch den Schwefel unter Bildung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff ein. Er bemerkt, dafs bei der Zersetzung im Innern der Röhre die Temperatur unter der Rothglühhitze ist; für die Temperaturen, bei welchen schweflige Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasserdampf neben einander bestehen können, setzt er etwa 400° als untere Grenze; er bespricht, dafs es für das Nebeneinanderbestehen dieser Gase auch eine obere Temperaturgrenze geben mufs.

Bei dem Digeriren von reinem Schwefel mit wässerigem Ammoniak zeigt sich nach C. Brunner (2), so lange die Temperatur 75° nicht übersteigt, keine Einwirkung; gegen 90° und noch deutlicher beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit durch Auflösen von etwas Schwefel schwach gelblich. Diese Lösung giebt mit essigs. Bleioxyd einen bräunlichrothen Niederschlag, scheidet bei dem Neutralisiren mit Salzsäure etwas Schwefel ab, enthält keine Schwefelsäure. Sie läfst sich vor Luftzutritt geschützt unverändert aufbewahren. Bei Zutritt von Luft trübt sie sich bald. Die von dem entstehenden geringen Schwefelniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit fällt Bleisalze weifs und giebt mit Chlorbaryum eine sehr geringe Reaction auf Schwefelsäure. — Wird Schwefel wiederholt mit Ammoniakflüssigkeit ausgekocht, so nimmt er eine blasse, etwas ins Grauliche spielende Färbung an und zuletzt bleibt ein flockiger grauschwarzer Rückstand, aus etwas Kohle bestehend, die auch in dem durch mehrmalige Destillation gereinigten Schwefel noch enthalten zu sein scheint.

Schweflige Säure.

Als ein neues Verfahren (3) zur Bereitung der schwef-

(1) Am S. 83 angef. Ort, 68. — (2) Dingl. pol. J. CL, 371; Chem. Centr. 1859, 27. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., I, 625.

ligen Säure empfiehlt Anthon (1), concentrirte Schwefelsäure mit Schwefelstücken zu erhitzen, wo nach dem Schmelzen des Schwefels eine sehr gleichförmige Entwicklung von schwefligs. Gas eintritt.

Unterschwefelsäure.

Koene (2) hat die Betrachtungen mitgetheilt, welche ihn die Unterschwefelsäure als eine aus Schwefelsäure und schwefliger Säure gepaarte Säure ansehen lassen.

H. Schiff (3) hat, zur Unterstützung der Ansicht dafs die Unterschwefelsäure als eine zweibasische Säure zu betrachten, Doppelsalze derselben darzustellen gesucht. Als aus dem Barytsalz die Hälfte der Base mittelst Schwefelsäure ausgefällt und die mit Magnesia gesättigte Lösung concentrirt wurde, ergab die erste Krystallisation Drusen von der Zusammensetzung BaO, MgO, 2 S_2O_5 + 4 HO (das Wasser entweicht bei 90° vollständig). Durch Zersetzung des Barytsalzes mittelst einer berechneten Menge schwefels. Natrons wurde ein Salz BaO, NaO, 2 S_2O_5 + 6 HO erhalten.

Schwefelsäure.

Nach Geuther (4) wird wasserfreie Schwefelsäure durch trockenes Schwefelwasserstoffgas sogleich zersetzt, unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel, der sich in der überschüssigen Säure mit blauer Färbung löst und damit schweflige Säure bildet. Die wasserfreie Schwefelsäure wirkt auf wasserfreien Schwefelkohlenstoff nicht ein, sondern bildet damit eine an der Luft rauchende Lösung, die, wenn etwa aus gleichen Theilen beider Substanzen bestehend, bei dem Erkalten zu einer Masse verfilzter Krystalle erstarrt, welche an der Luft rauchen und zerfliefsen, wobei der Schwefelkohlenstoff wieder zum Vorschein kommt.

G. Osann (5) fand bei der Destillation von rauchendem

(1) Dingl. pol. J. CL, 379; Chem. Centr. 1859, 78. — (2) Pogg. Ann. CIII, 171. — (3) Ann. Ch. Pharm. CV, 239. — (4) Ann. Ch. Pharm. CIX, 71. — (5) Aus d. Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg vom 30. October 1858 in Chem. Centr. 1858, 941; Dingl. pol. J. CLI, 158.

Schwefelsäure.

Vitriolöl, dafs das Destillat reicher an wasserfreier Schwefelsäure ausfiel, wenn ein Platindraht in der Retorte einerseits den Boden derselben berührte, andererseits über die Flüssigkeit hinausragte. Nach Wittstein (1) destillirt Schwefelsäure ohne Stofsen, wenn ein nicht zu dünner Platindraht in ihr von dem Boden des Destillationsgefäfses bis etwa zur Oberfläche der Flüssigkeit hinaufreicht (in anderen, leicht stofsweise kochenden Flüssigkeiten wird ruhiges Sieden schon durch das Eintauchen eines Glasstabs in derselben Weise bewirkt). — Ueber wirklich reine und über nur gereinigte Schwefelsäure hat Rieckher (2) Mittheilungen gemacht.

Nach Jacquemin (3) geben die schwefels. Salze von Kali, Natron, Magnesia, Strontian und Baryt bei dem Glühen in einem Strom von Wasserdampf und Kohlenoxydgas, unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff (aus welchem sich bei der hohen Temperatur Schwefel fein zertheilt abscheiden kann), die freien Basen, in Folge davon, dafs zuerst das Kohlenoxyd die Reduction des schwefels. Salzes zu Schwefelmetall bewirkt (4) und letzteres dann durch den Wasserdampf zersetzt wird. Er glaubt, dafs hierauf ein verbessertes Verfahren zur Darstellung einzelner Basen (des Baryts z. B.; und des Natrons, weil dabei der Schwefel wieder in verbrennlicher Form gewonnen wird) gegründet werden könne.

Schwefelkohlenstoff.

Apparate zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff im Grofsen, wie sie Seyferth (5) und Galy-Cazalat u. Huillard (6) construirt haben, sind beschrieben worden.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 104; Dingl. pol. J. CLI, 318. — (2) N. Jahrb. Pharm. IX, 212. — (3) Compt. rend. XLVI, 1164; Dingl. pol. J. CXLIX, 275; J. pr. Chem. LXXIV, 441. — (4) Jacquemin giebt an, dafs auch schwefels. Magnesia in hoher Temperatur durch Kohlenoxyd zu weifsem Schwefelmagnesium werde; vgl. Jahresber. f. 1851, 308; f. 1852, 324. — (5) Dingl. pol. J. CXLVIII, 268. — (6) Aus d. London Journ. of Arts, Mai 1858, 276 in Dingl. pol. J. CXLIX, 31.

Ueber die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf andere Substanzen hat Schlagdenhauffen (1) Untersuchungen veröffentlicht. Dem, was bereits früher (2) nach vorläufigen Mittheilungen über die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Wasser, Oxyde, Salze u. a. bei erhöhter Temperatur in diese Berichte aufgenommen war, fügen wir aus der ausführlicheren Abhandlung Folgendes noch hinzu. Die bei dem Erhitzen von Metalloxyden in Schwefelkohlenstoffdampf sich bildenden Schwefelmetalle sind oft krystallinisch wie die natürlich vorkommenden; so können namentlich Grauspiefsglanzerz, Bleiglanz, Schwefelkies krystallisirt nachgebildet werden. Schwefelkohlenstoff giebt mit einer Auflösung von s. g. Aetherkali $C_4H_5KO_2$ xanthons. Kali, mit einer Lösung der entsprechenden Methyl- oder Amylverbindung das correspondirende Salz aus der Methyl- oder Amylreihe. Streicht ein Strom von trockenem Ammoniakgas und Schwefelkohlenstoffdampf durch eine rothglühende Porcellanröhre und dann durch Wasser, so nimmt letzteres Schwefelwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoff auf; auch bei dem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzener Röhre bilden sich Schwefelwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoffsäure. Wird bei dem letzteren Versuch Aethylamin an der Stelle des Ammoniaks angewendet, so entsteht neben Schwefelwasserstoff Schwefelcyanäthyl. Wird der Dampf von Aethylamin, Anilin oder Naphtylamin mit dem von Schwefelkohlenstoff durch eine rothglühende Porcellanröhre geleitet, so scheidet sich glänzende Kohle aus und Schwefelwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoff entstehen. Bei dem Erhitzen wässeriger Lösungen von Amiden mit Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren entstehen neben Schwefelwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoff die den Amiden entsprechenden Säuren, bei dem Erhitzen alkoho- Schwefelkohlenstoff.

(1) J. pharm. [3] XXXIV, 175. — (2) Jahresber. f. 1856, 298 f.

Schwefelkohlenstoff.

lischer Lösungen die denselben entsprechenden Aethyläther. Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Chromsäure und chroms. Salze und die Reduction dieser Säure zu Chromoxyd wurde schon früher besprochen; bei dem Erhitzen von wässerigem übermangans. Kali mit Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren findet noch leichter Reduction der Säure statt; molybdäns. Kali giebt unter denselben Umständen blaues Molybdänoxyd, und wolframs., titans. und vanadins. Salze verhalten sich ähnlich. Arsenige Säure und Arsensäure, im freien Zustand oder in Form des Kalisalzes mit Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, werden in Zeit einiger Stunden zu Schwefelverbindungen des Arsens. Jodsäure oder jods. Kali giebt mit Schwefelkohlenstoff unter denselben Umständen Jodwasserstoff oder Jodkalium (im Beginn der Einwirkung ist freies Jod vorhanden, welches den Schwefelkohlenstoff dunkelviolett färbt; diese Färbung verschwindet bei stärkerem und längerem Erhitzen); Bromsäure verhält sich entsprechend; chlors. Kali wird zu Chlorkalium, unterchlorigs. Kalk zu Chlorcalcium. Werden die Dämpfe von Salpetersäure und von Schwefelkohlenstoff gemischt durch eine glühende Röhre geleitet, so erfolgt Oxydation der Bestandtheile des letzteren; läfst man Schwefelkohlenstoff auf rothglühendes salpeters. Kali einwirken, so bilden sich Schwefelcyankalium und schwefels. Kali unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure und salpetrigen Dämpfen. Salpetrigs. Salze zeigen in Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt ähnliche Einwirkung, wie salpeters.; als eine Lösung von salpetrigs. Kali mit Schwefelkohlenstoff in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden lang auf 160° erhitzt wurde, entwickelte sich bei dem Oeffnen der Röhre viel Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, und die Flüssigkeit enthielt eine erhebliche Menge Schwefelcyankalium; salpetrigs. Bleioxyd wurde unter denselben Umständen zu Schwefelcyanblei, salpetrigs. Aethyl gab Schwefelcyanäthyl. Nitrobenzol, in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff auf 160° erhitzt, wird zu Anilin,

Nitronaphtalin zu Naphtylamin; Nitrobenzoësäure, Pikrinsäure u. a. werden unter denselben Umständen zu Aminsäuren reducirt, wenn man sie in alkoholischen Lösungen mit Ammoniak versetzt anwendet. Cyans. Salze werden bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in erhöhter Temperatur zu Schwefelcyansalzen, unter Freiwerden von Kohlensäure.

Chlorschwefel.

L. Carius (1) hat ausführliche Untersuchungen über die Chloride des Schwefels ausgeführt.

Aufser dem Halb-Chlorschwefel S_2Cl oder S_4Cl_2, welcher als wahre chemische Verbindung unzweifelhaft existirt, war nach den Versuchen von H. Davy, Dumas und Marchand auch die Existenz eines Einfach-Chlorschwefels SCl oder S_2Cl_2 angenommen worden; andere Chemiker haben die aus Schwefel und überschüssigem Chlor entstehende braunrothe Flüssigkeit, die als die letztere Verbindung betrachtet wurde, für eine Mischung gehalten. Dafs der Einfach-Chlorschwefel krystallisirt erhalten werden könne, bei längerer Einwirkung von Chlorgas auf mit Chlor gesättigten Chlorschwefel, wie Millon (2) und Marchand (3) angaben, war durch die späteren Versuche des ersteren (4) wieder zweifelhaft geworden, wonach bei Einwirkung von Chlor auf Chlorschwefel nur bei Mitwirkung von etwas Feuchtigkeit Krystalle entstehen, für die Millon nun die Zusammensetzung $S_2Cl_2O_3$ fand. — Auch Carius erhielt bei fortgesetztem Einleiten von sorgfältig getrocknetem Chlorgas in Chlorschwefel, selbst bei — 14°, keine Krystalle, wohl aber solche, die in ihren Eigenschaften mit dem s. g. krystallisirten Einfach-Chlorschwefel und mit Millon's

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 291; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 463; Chem. Centr. 1858, 545; Ann. ch. phys. [3] LIV, 233; Rép. chim. pure I, 11. — (2) Compt. rend. VI, 207; Berzelius' Jahresber. XIX, 197. — (3) J. pr. Chem. XXII, 507; Berzelius' Jahresber. XXII, 66. — (4) J. pharm. [3] VI, 413; Berzelius' Jahresber. XXV, 70; ferner Jahresber. f. 1850, 275.

Chlor-schwefel.

Krystallen $S_2Cl_2O_3$ übereinstimmten, wenn das Chlorgas nicht vollständig getrocknet war oder feuchte Luft Zutritt zu dem Chlorschwefel hatte. Auch durch fractionirte Destillation der durch Sättigen von Chlorschwefel mit Chlor bei niedriger Temperatur erhaltenen Flüssigkeit liefs sich keine bestimmte Verbindung von der Zusammensetzung des Einfach-Chlorschwefels erhalten; bis zu 20° entwickelte sich ein dunkelgefärbtes Gas, welches mit Wasser geschüttelt eine von Schwefel getrübte Lösung von Schwefelsäure, Chlorwasserstoff und Chlor gab, während über 20° eine braune Flüssigkeit unter stetigem Steigen des Siedepunkts überging (dieser wurde weder bei 64°, nach Dumas dem Siedepunkt von SCl, noch bei 78°, nach Marchand dem Siedepunkt einer Verbindung S_4Cl_3, constant), bis die letzten Antheile den Siedepunkt 138 bis 139° zeigten und das Destillat nun Halb-Chlorschwefel war; die bei 20 bis 30° übergegangene Flüssigkeit, und ebenso die durch fractionirte Destillation aus den bei 45 bis 80° übergegangenen Portionen erhaltene Flüssigkeit von demselben Siedepunkt, entwickelte bei nochmaliger Destillation im Anfang wieder etwas Gas, welches bei längerem Schütteln mit Wasser unter Abscheidung von Schwefel eine Lösung gab, welche Schwefelsäure und freies Chlor enthielt. Dafs der mit Chlor gesättigte Chlorschwefel nicht eine bestimmte chemische Verbindung, sondern nur eine Mischung ist, folgert Carius auch noch daraus, dafs bei dem Durchleiten von trockener atmosphärischer Luft durch diese braune Flüssigkeit bei allmälig erhöhter aber stets unterhalb des Siedepunkts bleibender Temperatur sie in Halb-Chlorschwefel überging. Carius erörtert, dafs jene braune Flüssigkeit, der s. g. flüssige Einfach-Chlorschwefel, eine Absorption von Chlorgas in Halb-Chlorschwefel sein könne, oder eine Mischung des letzteren mit einer höheren Chlorverbindung des Schwefels, welche bei dem Erwärmen zu Chlor und Halb-Chlorschwefel zerfalle; und dieses letztere erscheint ihm nach dem Verhalten

des braunen Chlorschwefels gegen Salze und Alkohole als das wahrscheinlichere. Chlorschwefel.

Bei Versuchen über die Einwirkung von braunem Chlorschwefel auf wasserfreies essigs. Natron und benzoës. Natron erhielt Carius im Wesentlichen dieselben Resultate, welche Heintz (1) gefunden; im ersteren Falle Bildung von wasserfreier Essigsäure neben schwefels. Natron und Chlornatrium, im letzteren Falle Bildung von Chlorbenzoyl, Halb-Chlorschwefel, schwefels. Natron und Chlornatrium. Bei der Einwirkung von Halb-Chlorschwefel auf benzoës. Natron bilden sich im Wesentlichen dieselben Producte : Chlorbenzoyl, Chlornatrium und schwefels. Natron (welches Carius als ein secundäres, auf der nicht wohl zu mäfsigenden Heftigkeit der Einwirkung beruhendes Product betrachtet) neben sich ausscheidendem Schwefel. — Trockene Benzoësäure giebt bei Einwirkung von Halb-Chlorschwefel beim Erwärmen (bei 20 bis 30° löst sie sich nur in demselben und scheidet sich bei dem Erkalten anscheinend unverändert wieder aus) Chlorbenzoyl unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure. In ähnlicher Weise aber viel heftiger und schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt brauner (s. g. Einfach-) Chlorschwefel auf trockene Benzoësäure ein. Vermeidet man in letzterem Falle allzustarke Erhitzung der Mischung, so hört die Reaction auf, sobald die braunrothe Farbe des Einfach-Chlorschwefels in die gelbe des Halb-Chlorschwefels übergegangen ist, und fängt erst bei dem Erwärmen wieder an; Carius sieht hierin eine Andeutung, dafs der s. g. Einfach-Chlorschwefel zuerst zu Halb-Chlorschwefel und einem der schwefligen Säure entsprechenden Chlorschwefel S_2Cl_4 gespalten werde ($3\ S_2Cl_2 = S_4Cl_2 + S_2Cl_4$) und letzterer auf die Benzoësäure einwirke. Ebenso spricht ihm der Umstand, dafs bei allen Versuchen über die Einwirkung des braunen

(1) Jahresber. f. 1856, 464 u. 485.

Chlorschwefel.

(s. g. Einfach-) Chlorschwefels auf andere Substanzen weder das Auftreten von freiem Chlorgas noch die Bildung von Chlor-Substitutionsproducten sich erkennen liefs, dafür, es sei der braune Chlorschwefel mit weniger Wahrscheinlichkeit als eine Absorption von Chlor in Halb-Chlorschwefel zu betrachten, als vielmehr als eine Mischung von dem der schwefligen Säure entsprechenden Chlorschwefel S_2Cl_4 und Halb-Chlorschwefel. Die Wirkung des braunen Chlorschwefels auf Salze oder Säurehydrate, der Benzoësäure z. B., würde dann, soweit sie durch den Chlorschwefel S_2Cl_4 ausgeübt wird, zu erklären sein entsprechend der Gleichung :



$$S_2Cl_4 + C_{14}H_5RO_4 = C_{14}H_5O_2Cl + MeCl + S_2O_2Cl_2,$$

welche Reaction, und namentlich die Bildung des Chlorthionyls $S_2O_2Cl_2$ (1), indessen durch das Auftreten secundärer Producte meistens verdeckt werde, die sich z. B. bei der Anwendung von Benzoësäurehydrat bilden entsprechend der Gleichung :



$$S_2Cl_4 + 2\,C_{14}H_6O_4 = 2\,C_{14}H_5O_2Cl + 2\,ClH + S_2O_4;$$

und bei benzoës. Salzen werde die Reaction dadurch noch complicirter, dafs neben der schwefligen Säure oder auch ohne dieselbe aufser Chlormetall noch schwefels. Salz entsteht.

Den Halb-Chlorschwefel, welcher im Ueberschufs angewendet auf Salze einwirkend ganz ähnliche Einwirkungsproducte giebt, wie der braune Chlorschwefel, nur dafs auch

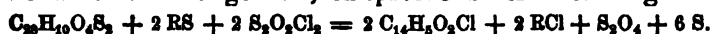
(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 105. Carius versuchte die Bildung des bei etwa 82° siedenden Chlorthionyls neben der, seiner Ansicht nach secundär sich bildenden schwefligen Säure nachzuweisen; aus der zwischen 50 und 100° übergehenden Portion des Products der Einwirkung von braunem Chlorschwefel auf Benzoësäure erhielt er durch fractionirte Destillation eine geringe Menge einer bei 73 bis 82° destillirenden Flüssigkeit, deren (nur 3,5 pC. betragender, aus dem Verlust bei der Analyse erschlossener) Gehalt an Sauerstoff einen Gehalt an Chlorthionyl neben überwiegendem Gehalt an einem Chlorschwefel als möglich erscheinen liefs.

noch Schwefel abgeschieden wird, betrachtet Carius als ein Schwefelsulfochlorid, als Sulfochlorthionyl $S_2S_2Cl_2$, Chlorthionyl $S_2O_2Cl_2$, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Die Einwirkung des Halb-Chlorschwefels auf die Salze oder s. g. Hydrate der einbasischen Säuren, z. B. der Benzoësäure, erklärt Carius durch die Gleichung : Chlorschwefel.



$$2\,S_4Cl_2 + 2\,C_{14}H_5RO_4 = C_{28}H_{10}O_4S_2 + 2\,RS + 2\,S_2O_2Cl_2$$

und die Annahme, das Chlorthionyl wirke sofort auf die Schwefelverbindungen ein, entsprechend der Gleichung :



$$C_{28}H_{10}O_4S_2 + 2\,RS + 2\,S_2O_2Cl_2 = 2\,C_{14}H_5O_2Cl + 2\,RCl + S_2O_4 + 6\,S.$$

Letztere Reaction findet nach ihm besonders bei Säurehydraten statt; bei Anwendung von Salzen lege das Schwefelmetall sich mit dem Chlorthionyl zu Chlormetall und schwefels. Salz um, während ebenfalls Schwefel abgeschieden wird und unter Umständen auch noch schweflige Säure auftritt.

Brauner Chlorschwefel wirkt bei dem Erhitzen mit schwefels. Salzen, in sehr starken zugeschmolzenen Röhren, auf dieselben ein; mit schwefels. Kali vollendet sich die Zersetzung erst bei 150 bis 160°, mit schwefels. Bleioxyd schon etwas über 100°. Es entstehen hierbei schweflige Säure, Chlormetall und Chlorsulfuryl $S_2O_4Cl_2$ (1), welches indessen nur mit Chlorschwefel gemischt erhalten werden konnte. Carius giebt als Ausdruck der Reaction :



$$S_2Cl_4 + S_2R_2O_8 = 2\,RCl + S_2O_4 + S_2O_4Cl_2.$$

Halb-Chlorschwefel wirkt in ähnlicher Weise, doch langsamer und erst bei etwas höherer Temperatur, auf schwefels. Salze ein; es wird dabei Schwefel ausgeschieden. Das dabei sich bildende Chlorsulfuryl liefs sich von dem Halb-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858 395. Als das beste Verfahren, Chlorsulfuryl rein darzustellen, fand Carius, ein inniges Gemenge von Phosphorsuperchlorid und schwefels. Bleioxyd in einem langhalsigen, mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Kolben einige Stunden bei 100° zu erhalten und dann zu destilliren. Zweckmäfsig wird ein kleiner Ueberschufs des schwefels. Salzes angewendet; es bildet sich dann durch Einwirkung des Phosphoroxychlorides phosphors. Salz und Chlorsulfuryl.

Chlorschwefel. Chlorschwefel (des höheren Siedepunkts des letzteren wegen) isoliren.

Zur Beweisführung, dafs der braune Chlorschwefel nicht eine Absorption von Chlor in Halb-Chlorschwefel ist, untersuchte Carius die Einwirkung des ersteren auf solche Körper, welche leicht Chlor-Substitutionsproducte geben. Bei möglichst gemäfsigter Einwirkung von braunem Chlor-Schwefel auf wasserfreien Alkohol bildeten sich Chlorwasserstoff, schweflige Säure, Chloräthyl, Chlorthionyl, Halb-Chlorschwefel; die neben dem letzteren von Carius in dem braunen Chlorschwefel angenommene Verbindung S_2Cl_4 übt nach Diesem zunächst die Einwirkung aus :



$$S_2Cl_4 + C_4H_6O_2 = ClH + S_2O_2Cl_2 + C_4H_5Cl,$$

und dann folge die weitere Einwirkung :



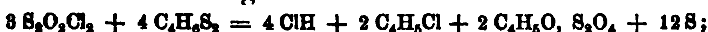
$$S_2O_2Cl_2 + C_4H_6O_2 = ClH + S_2O_4 + C_4H_5Cl.$$

Halb-Chlorschwefel wirkt auf Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls stark, doch weniger heftig als der braune Chlorschwefel ein; es bilden sich Chlorwasserstoff, schweflige Säure, Chloräthyl, Chlorthionyl, schwefligs. Aethyl (1), kleine Mengen von Mercaptan, vielleicht auch äthylschwefelige Säure, und Schwefel scheidet sich ab. Nach Carius ist die erste Einwirkung



$$S_4Cl_2 + C_4H_6O_2 = S_2O_2Cl_2 + C_4H_6S_2,$$

aber das Chlorthionyl wirke sofort auf das Mercaptan und wohl auch auf weitere Mengen Alkohol ein, etwa entsprechend den Gleichungen :



$$3\,S_2O_2Cl_2 + 4\,C_4H_6S_2 = 4\,ClH + 2\,C_4H_5Cl + 2\,C_4H_5O,\ S_2O_4 + 12\,S;$$



$$S_2O_2Cl_2 + 2\,C_4H_6O_2 = ClH + C_4H_5Cl + C_4H_5O,\ HO,\ S_2O_4.$$

Für die Zulässigkeit der Annahme, dafs in dem braunen Chlorschwefel eine Verbindung S_2Cl_4 enthalten sei, macht Carius, aufser der Existenz des entsprechenden

(1) Für die Darstellung von schwefligs. Aethyl nach Ebelmen und Bouquet's Verfahren, durch Einwirkung von Alkohol auf Chlorschwefel, fand Carius es am vortheilhaftesten, absoluten Alkohol im Ueberschufs auf Halb-Chlorschwefel einwirken zu lassen.

Oxychlorids, namentlich noch den Umstand geltend, dafs eine entsprechend zusammengesetzte Selenverbindung für sich dargestellt werden kann. Chlorschwefel.

Dafür, dafs der s. g. Halb-Chlorschwefel als Sulfochlorthionyl $S_2S_2Cl_2$ zu betrachten sei und als zu dem Chlorthionyl $S_2O_2Cl_2$ oder dem vermutheten Chlorschwefel S_2Cl_4 in ähnlichen Beziehungen stehend wie das Phosphorsulfochlorid PS_2Cl_3 zu dem Phosphoroxychlorid PO_2Cl_3 oder dem Phosphorsuperchlorid PCl_5, bringt Carius noch weitere Beweise bei. Er zeigt namentlich, dafs s. g. Halbchlorschwefel in derselben Weise, durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor in zugeschmolzenen Röhren bei 150°, aus Chlorthionyl (1) entsteht, wie Phosphorsulfochlorid aus Phosphoroxychlorid (für ersteren Vorgang ist die Gleichung : $2 PS_5 + 5 S_2O_2Cl_2 = 2 PO_5 + 5 S_4Cl_2$). — Er bespricht endlich noch die Einwirkung des Halb-Chlorschwefels auf Wasser und kommt zu dem Schlusse, die dabei stattfindende Bildung von unterschwefliger oder Pentathionsäure werde erst durch das Zusammenwirken von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure bedingt, die ihrerseits entsprechend der Gleichung $S_4Cl_2 + 2 H_2O_2 = H_2S_2 + 2 ClH + S_2O_4$ entstanden.

Carius hat gemeinschaftlich mit E. Fries (2) später auch noch die Einwirkung der Verbindungen des Chlors

(1) Ueber die Darstellung von reinem Chlorthionyl hat Carius mannichfach abgeänderte Versuche angestellt; als das beste Verfahren fand er, gleiche Aequivalente trockenen schwefligs. Kalk (seinen Versuchen nach das einzige schwefligs. Salz, welches sich sicher unzersetzt wasserfrei erhalten läfst, und auch nur durch längeres Erhitzen in einem trockenen Wasserstoffstrom auf 150°) und Phosphoroxychlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 150° zu erhitzen (bei Anwendung von weniger Phosphoroxychlorid wird schweflige Säure frei, welche die Röhren leicht explodiren läfst), und aus der dann vom phosphors. Kalk abgegossenen Flüssigkeit das Chlorthionyl durch fractionirte Destillation zu isoliren; dasselbe destillirt bis zu 80° vollständig über. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIX, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 213; Rép. chim. pure I, 220.

Chlorschwefel.

mit Schwefel auf Amylalkohol untersucht. Als 90 Th. Amylalkohol zu 200 Th. braunem, bei niederer Temperatur mit Chlor gesättigtem Chlorschwefel langsam, unter Mäfsigung der Einwirkung durch Abkühlen, zugesetzt wurden, entwickelten sich reichlich Chlorwasserstoff und schweflige Säure; die resultirende Flüssigkeit gab bei der Destillation bis 110° Chloramyl, bei höherer Temperatur Halb-Chlorschwefel (das bis zu 110° übergegangene Chloramyl war von etwas Chlorthionyl durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser zu befreien; es ergab getrocknet und rectificirt den Siedepunkt 100°,9; Carius und Fries empfehlen zur Darstellung des Chloramyls, Amylalkohol auf überschüssigen braunen Chlorschwefel einwirken zu lassen). Die Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf Amylalkohol ist der auf Aethylalkohol entsprechend. — Gleiches gilt für die Einwirkung des Halb-Chlorschwefels auf Amylalkohol. Es bilden sich namentlich auch hier wieder Chloramyl und schwefligs. Amyl (1), auch geringe Mengen Amyl-Mercaptan.

(1) Das so entstandene *schwefligs. Amyl* läfst sich ohne gänzliche Zersetzung nur dann aus der als Einwirkungsproduct resultirenden Flüssigkeit erhalten, wenn diese vor der Destillation zur vollständigeren Abscheidung des frei gewordenen Schwefels längere Zeit niedriger Temperatur ausgesetzt war und wenn dann die Destillation oberhalb 150° in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas vorgenommen wird. Das über 200° erhaltene Destillat enthält das schwefligs. Amyl, gemengt mit Zersetzungsproducten desselben; es wird vor Zutritt der Luft geschützt mit verdünntem wässerigem kohlens. Natron und dann mit viel Wasser gewaschen, im leeren Raum über Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet, allenfalls nochmals im Wasserstoffstrom destillirt, wo aber wieder theilweise Zersetzung eintritt. Möglichst gereinigtes schwefligs. Amyl ist eine farblose, ölartig dickflüssige Substanz, die an Amylalkohol und schwefligs. Aethyl erinnernd riecht, an feuchter Luft schweflige Säure entwickelt und sich roth und dann braun färbt, mit Wasser geschüttelt und rascher durch wässerige Alkalien zu Amylalkohol und amylschwefliger Säure zersetzt wird, bei Zutritt der Luft erhitzt über 150° zu Amylalkohol und schwefliger Säure zersetzt zu werden beginnt, in einem indifferenten Gas bei 230 bis 250° gröfstentheils unverändert überdestillirt werden kann.

Jod.

Gegen diejenigen, welche, wie Cloëz und Luca (1), die allgemeine Verbreitung des Jods in der Luft und im Regen- oder Schneewasser leugnen, hat Chatin (2) sich mit grofser Bestimmtheit ausgesprochen, und er beharrt dabei, die allgemeine Verbreitung des Jods in den gewöhnlichen Wassern, dem destillirten Wasser und der Luft als erwiesen zu betrachten; in der Luft sei, da in derselben auch Ozon vorhanden sei, das Jod als im freien Zustand enthalten anzunehmen. Auch E. Marchand (3) beharrt dabei, Regen- und Schneewasser sei im Allgemeinen jodhaltig. Aber auch Luca bleibt dabei, die Resultate seiner negativen Versuche als richtig zu betrachten; in einer Uebersicht seiner Untersuchungen (4), welche aufser den schon früher (5) besprochenen Versuchsreihen auch noch 1858 in Pisa angestellte umfafst, kommt er wieder zu dem schon früher gefolgerten Ergebnifs, dafs weder in der atmosphärischen Luft noch im Regenwasser noch im Schnee auch nur eine Spur Jod nachzuweisen sei.

Darüber, wie (namentlich in Glasgow) Jod aus der Asche von Seegewächsen fabrikmäfsig dargestellt wird, hat Porteus (6) Mittheilungen gemacht.

Jodverbindungen.

C. Mohr (7) hat über das Verhalten des Eisenchlorids zum Jodwasserstoff, namentlich je nach der Verdünnung des ersteren, Versuche angestellt. Während eine mäfsig concentrirte Lösung von Eisenchlorid nach Zusatz von viel festem Jodkalium und Beseitigung des ausgeschiedenen Jods mittelst unterschwefligs. Natrons eine eisenoxydfreie Lösung giebt, die auf Zusatz von Cyankalium und

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 133. — (2) Instit. 1858, 78; die Schlufsfolgerungen auch Compt. rend. XLVI, 399; J. pharm. [3] XXXIII, 271. — (3) J. pharm. [3] XXXIII, 272, 401; Compt. rend. XLVI, 806; Instit. 1858, 142, 150; J. pr. Chem. LXXIV, 77. — (4) Compt. rend. XLVII, 644; Instit. 1858, 349. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1857, 133. — (6) Aus d. Americ. Journ. of Pharm. XXIX, 529 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 68. — (7) Ann. Ch. Pharm. CV, 53; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 186; Chem. Centr. 1858, 333.

Jodverbindungen.

Aetzkali eine klare Lösung von Blutlaugensalz darstellt, ist dies bei Anwendung einer verdünnten Eisenchloridlösung nicht der Fall; nach Zusatz von Cyankalium und Aetzkali sind dann stets ausgeschiedene Eisenoxydflocken bemerkbar. Schon wenn auf 1 Th. Eisenchlorid 92 Th. Wasser kommen, ist dies der Fall, und eine Lösung, welche auf 1 Th. Eisenchlorid 12289 Th. Wasser enthält, zeigt auf Zusatz von Jodkalium und Stärkekleister erst nach längerer Zeit ganz schwache Bläuung, so dafs also bei solcher Verdünnung Eisenchlorid und Jodwasserstoff ohne Einwirkung neben einander bestehen können. Wird hingegen concentrirtere Eisenchloridlösung zuerst mit Jodkaliumlösung und dann erst mit Wasser versetzt, so kann die Verdünnung weit getrieben werden, ohne dafs die Jodstärkebläuung wesentlich verringert wird. — Mohr fand auch, dafs die Angabe, Jod sei auf Eisenoxydulsalze ohne Einwirkung, nur für concentrirtere Flüssigkeit richtig ist; wird dasselbe Quantum Eisenvitriollösung, welches concentrirt kein Jod aufnimmt, vor oder nach dem Zusatze der Jodlösung mäfsig verdünnt, so werden namhafte Mengen von Jod verbraucht, bevor die Jodstärkereaction auftritt.

C. Mohr (1) untersuchte auch das Verhalten des Ferro- und des Ferridcyankaliums zu Jod und Jodkalium. Ferrocyankalium wird weder in concentrirter noch in verdünnter Lösung durch Jod vollständig zu Ferridcyankalium umgewandelt (die mit überschüssigem Jod versetzte Ferrocyankaliumlösung nimmt auf Zusatz von Stärkekleister eine schmutzig-grüne Farbe an, die sowohl bei dem Verdünnen als auf Zusatz eines reducirenden Agens zuletzt in rein blaue Färbung übergeht); bei stärkerer Verdünnung der Flüssigkeit kann mehr Jod zugesetzt werden, bis die Reaction von freiem Jod auftritt; dieselben Verhältnisse zeigen sich, wenn die Ferrocyankaliumlösung durch zweifach-kohlens. Natron

(1) Ann. Ch. Pharm. CV, 57; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 187.

Jodverbindungen.

alkalisch gemacht ist; in einer mit Salzsäure versetzten Ferrocyankaliumlösung wird durch Jod nur eine sehr unbedeutende Menge von Ferridcyankalium gebildet; eine mit schwefels. Zinkoxyd versetzte Ferrocyankaliumlösung wird durch Jod nicht verändert. Nach Preufs (1) bildet sich bei Einwirkung von Jod zu warmer Ferrocyankaliumlösung, wenn vom ersteren nur so viel zugesetzt wurde dafs die Flüssigkeit olivenfarben wurde, eine bei dem Abkühlen derselben sich als goldgelbes krystallinisches Pulver ausscheidende Verbindung KJ, $Cy_6Fe_2K_3$, bei Einwirkung von mehr Jod aber eine als braunrothes Magma sich absetzende Verbindung; nach Mohr ist dieses Magma nur die erstere Verbindung, fein-krystallinisch und mit der dunkelen Mutterlauge getränkt. — Eine concentrirte Lösung von Ferridcyankalium scheidet auf Zusatz von Jodkalium Jod aus, eine verdünnte aber nicht, und das im ersteren Falle ausgeschiedene Jod wird bei dem Verdünnen wieder gebunden; die Reaction $Cy_6Fe_2K_3 + KJ = 2\,Cy_3FeK_2 + J$ findet, je nach den eben angegebenen Umständen, vorwärts oder rückwärts statt. Eine in der Kälte mit Jod gesättigte Ferrocyankaliumlösung nimmt bei dem Erwärmen noch mehr Jod, unter Bildung von Ferridcyankalium, auf; es läfst sich eine Flüssigkeit darstellen, welche in der Hitze die rein gelbe Farbe des Ferridcyankaliums zeigt, bei dem Erkalten aber von ausgeschiedenem Jod braunroth gefärbt wird. Auch die Ausscheidung von Jod, welche in der Mischung einer verdünnten Lösung von Ferridcyankalium und einer Jodkaliumlösung auf Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure erfolgt, nimmt mit steigender Verdünnung ab und unterbleibt zuletzt ganz; wird aber eine sehr concentrirte Lösung von Ferridcyankalium und Jodkalium mit Salzsäure versetzt, so kann nun die Flüssigkeit stark verdünnt werden ohne dafs die Menge des ausgeschiedenen Jods dadurch erheblich geändert wird. Ueber Mohr's

(1) Ann. Ch. Pharm. XXIX, 328.

Jodverbindungen. Verfahren der Ferridcyanbestimmung vgl. bei analytischer Chemie.

Hempel (1) machte Mittheilungen über das Verhalten von Jod- und Bromkalium gegen die höheren Oxydationsstufen des Mangans. Während Jodkalium schon in neutraler Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur durch übermangans. Kali zersetzt, und in saurer, bei sehr starker Verdünnung, vollständig in Jodsäure übergeführt wird, wirkt das übermangans. Kali auf Bromkalium in neutraler Lösung selbst bei Siedehitze nicht ein; bei Zusatz von Schwefelsäure wird jedoch der Bromwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, unter Freiwerden von Brom zersetzt, und bei dem Erhitzen wird die Zersetzung vollständig, so dafs nach kurzem Sieden die Flüssigkeit kein Brom mehr enthält. Wird Manganhyperoxyd oder Manganoxyd mit überschüssigem Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure (auch Essigsäure) versetzt, so geht es unter Ausscheidung einer entsprechenden Menge Jod in Oxydulsalz über; fein gepulverter Braunstein wird unter solchen Umständen rasch gelöst.

Brom. Nach J. Slessor (2) entspricht der Gehalt *B* an Brom in 1000 Th. Bromwasser dem spec. Gew. *A* des letzteren :

A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
1,00901	10,72	1,01228	12,31	1,01807	20,89-21,55
1,00931	10,68	1,01491	18,74-19,06	1,02367	31,02-31,69
1,00995	12,05	1,01585	19,52-20,09		

Bei dem spec. Gew. 1,02367 ist das Bromwasser gesättigt.

Chlor. Einen Apparat, um gereinigtes Chlorgas vorräthig zu halten, beschrieb G. Genth (3).

A. Riche (4) hat die Einwirkung des electrischen Stroms auf wässeriges Chlor, Brom und Jod untersucht.

(1) Ann. Ch. Pharm. CVII, 100; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 383. — (2) Aus d. New Edinb. Phil. Journ. VII, 287 in Chem. Centr. 1858, 496. — (3) J. pr. Chem. LXXV, 462. — (4) Compt. rend. XLVI, 348; im Ausz. Cimento VII, 228; Phil. Mag. [4] XV, 328; Anzeige der Resultate J. pr. Chem. LXXIV, 254; Chem. Centr. 1858, 959.

Wird der electrische Strom durch frisch bereitetes Chlorwasser geleitet, so wird unter Wasserzersetzung zuerst vorzugsweise Sauerstoffgas entwickelt, der Wasserstoff aber grofsentheils unter Bildung von Chlorwasserstoff zurückgehalten; bald aber (und sofort, wenn salzsäurehaltiges Chlorwasser oder verdünnte Salzsäure angewendet wird) entwickelt sich vorzugsweise Wasserstoffgas, und die Flüssigkeit wird überchlorsäurehaltig. In wässerigem Brom oder Bromwasserstoffsäure bildet sich unter denselben Umständen Bromsäure, in wässerigem Jod oder Jodwasserstoffsäure Jodsäure. Riche empfiehlt, auf diese Weise Ueberchlorsäure, Bromsäure oder Jodsäure darzustellen. — Eine Mischung von trockenem Bromdampf und Wasserstoffgas giebt bei fortgesetztem Durchschlagen der Funken einer Inductions - Electrisirmaschine Bromwasserstoffgas; ähnlich verhält sich Joddampf. Chlorgas und Sauerstoffgas verbinden sich bei Abwesenheit jeglicher Feuchtigkeit, wenn man electrische Funken andauernd durch die Mischung schlagen läfst, nicht mit einander, aber wenn die Mischung feucht ist bildet sich Ueberchlorsäure.

Chlorige Säure.

Schiel (1) hat, als Resultate von Untersuchungen über die chlorige Säure, kurz mitgetheilt, dafs kaltes Wasser bis zum 10- bis 12fachen Volum von derselben absorbire, und die tief rothgelbe Lösung sich lange ohne Zersetzung halte und als oxydirende Flüssigkeit werthvoll sei; dafs das chlorigs. Bleioxyd schon unter 100° explodire, und mit Chlorblei eine Verbindung 2 (PbO,ClO_3) + PbCl einzugehen fähig sei, u. a. Wir kommen im nächsten Jahresberichte auf diese, 1859 vollständiger veröffentlichten, Untersuchungen zurück.

Unterchlorsäure.

Nach C. Calvert und E. Davies (2) läfst sich die Unterchlorsäure ClO_4 gefahrlos, jedoch mit Kohlensäure

(1) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 128; Chem. Centr. 1859, 80. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XI, 193; im Ausz. Pharm. J. Trans. XVIII, 473; Ann. Ch. Pharm. CX, 344; Ann. ch. phys. [3] LV, 485.

gemischt, darstellen, indem man Oxalsäure auf chlors. Kali einwirken läfst. Sie empfehlen, 1 Aeq. reines chlors. Kali und 9 Aeq. krystallisirte Oxalsäure fein gepulvert und innig gemengt auf etwa 70° zu erhitzen, wo sich das gelbe Gas, von Kohlensäure begleitet, stetig entwickelt (bei stärkerer Erhitzung tritt Zersetzung der Verbindung zu Chlor und Sauerstoff ein; Zusatz von Wasser liefs die Menge der sich entwickelnden Unterchlorsäure kleiner ausfallen). Sie betrachten es als wahrscheinlich, dafs die Entstehung der Unterchlorsäure auf der Bildung eines sauren oxals. Kalisalzes und der Zersetzung der dabei frei werdenden Chlorsäure durch die überschüssige Oxalsäure beruhe. Bei Anwendung von Oxalsäure und chlors. Kali in den obigen Verhältnissen werden $^5/_6$ des Chlorgehalts des letzteren Salzes in Form von ClO_4 erhalten, während $^1/_6$ als Chlorkalium im Rückstande bleibt. Dafs das sich entwickelnde Gas ClO_4 ist, wurde ermittelt durch Einleiten desselben in Wasser, Einleiten von schwefliger Säure in die wässerige Lösung, Bestimmung der hierbei entstehenden Mengen Salzsäure und Schwefelsäure; auf je 1 Aeq. ClH wurden 5 Aeq. SO_3 gefunden.

Fluor. J. Nicklès (1) hat seine Untersuchungen über die Verbreitung des Fluors und die Nachweisung desselben, deren Resultate schon im vorhergehenden Jahresberichte (2) besprochen wurden, übersichtlicher und ausführlicher zusammengestellt.

Stickstoff. Untersalpetersäure. Nach Böttger (3) lassen sich, wenn man durch trockene Luft, die in ein Glasgefäfs eingeschlossen ist, die Funken einer Ruhmkorff'schen Inductions-Electrisirmaschine zwischen zwei sich auf 2 bis 3 Linien genäherten fein zugespitzten Platindrähten 15 bis 30 Minuten lang übergehen

(1) Ann. chim. phys. [3] LIII, 433; ausführlicher J. pharm. [3] XXXIV, 118, 185. — (2) Jahresber. f. 1857, 119, 127, 582. — (3) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1856-1857, 31; J. pr. Chem. LXXIII, 494.

läfst, die gelblichgefärbten Dämpfe von Untersalpetersäure deutlich erkennen; enthält das Glasgefäfs etwas Schwefelsäure, so zeigt diese nachher mit Eisenvitriol die für höhere Oxydationsstufen des Stickstoffs characteristische Reaction; enthält das Glasgefäfs etwas Wasser, so beladet sich dieses mit hinlänglich viel Salpetersäure, dafs damit etwas krystallisirtes salpeters. Alkali unzweideutig dargestellt werden kann.

Boussingault (1) hat den Salpetersäuregehalt wässeriger Ausscheidungen aus der Atmosphäre untersucht. In dem Wasser von 90 Regen, welche am Liebfrauenberg an den Vogesen, in stark bewaldeter Gegend, fielen, konnte er die Anwesenheit von Salpetersäure nachweisen, und er bestätigt damit, dafs Salpetersäure nicht blofs bei Gewittern, sondern stets in dem Regenwasser enthalten ist. Das am Liebfrauenberg gesammelte Regenwasser enthielt durchschnittlich 0,2 Milligrm. Salpetersäure im Liter, in einzelnen Fällen bis zu 6,2 Milligrm. Boussingault erinnert daran, dafs er früher (2) im Regenwasser, das an derselben Localität gefallen, eine durchschnittlich gröfsere Menge Ammoniak gefunden, und betrachtet es hiernach als fast gewifs, dafs die Salpetersäure als salpeters. Ammoniak in dem Regenwasser enthalten ist. Bei einem Gewitter und starker Ozonreaction der Luft gefallenes Regenwasser enthielt 0,28, in der folgenden Nacht gefallenes Regenwasser nur 0,04 Milligrm. Salpetersäure im Liter. In Paris gefallenes Regenwasser enthielt 0,4 bis 2,1, Wasser aus daselbst gefallenem Schnee 0,3 bis 4,0 Milligrm. Salpetersäure im Liter; nach Boussingault's Ansicht ist im Allgemeinen der Schnee an Salpetersäure, wie auch an Ammoniak, reicher als der Regen. Bei einem Gewitter ergab (am Liebfrauenberg) der zuerst fallende Regen 2,1, dann folgender Regen mit Hagel 0,25, zuletzt fallender Regen 0,19 Milligrm. Salpetersäure in

Salpetersäure.

(1) Compt. rend. XLVI, 1123, 1175; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 646. Ueber die Bestimmung der Salpetersäure vgl. bei analytischer Chemie. — (2) Jahresber. f. 1853, 705 f.

1 Liter Wasser. Regen, welcher in Paris gleichzeitig mit Hagel fiel aber getrennt aufgefangen wurde, ergab 2,16 Milligrm. Ammoniak und 0,55 Salpetersäure in 1 Liter Wasser; das durch Schmelzen der Hagelkörner erhaltene Wasser 2,08 Ammoniak und 0,83 Salpetersäure. Das Wasser von Nebel, am Liebfrauenberg im Herbst gesammelt, enthielt 0,4 bis 1,8 Milligr., das Wasser von einem sehr dichten Nebel in Paris (im Januar) 10,1 Milligrm. Salpetersäure im Liter (1); Thau, am Liebfrauenberg gesammelt, 0,1 bis 1,1.

Atmosphärische Luft.

H. Schröder (2) hat die von ihm früher (3) gemeinschaftlich mit Dusch begonnenen Untersuchungen über die Filtration der Luft in Beziehung auf Fäulnifs und Gährung fortgesetzt. Seine Versuche ergeben, dafs fast alle organischen Körper, namentlich Blut und Blutfaserstoff, Eiweifs, Caseïn, Zieger, Molken, Milchzucker, Krümelzucker und Rohrzucker, Stärkekleister, Harn u. a., bis zum Kochen in einem Kolben erhitzt, der dann sofort noch heifs mit Baumwolle lose verpfropft wird, Monate und Jahre lang völlig unverändert bleiben, obgleich die Luft, nachdem sie durch die Baumwolle filtrirt ist, ungehinderten Zutritt hat (4). Nur Fleisch und Fleischbrühe, Eigelb und Milch (obgleich alle einzelnen Bestandtheile der Milch für sich in so filtrirter Luft unverändert bleiben) erhalten sich in der Mehrzahl der Fälle nicht. Schimmelbildung tritt niemals ein. Die Gährung, welche unter Baumwolle in Fleisch und Fleischbrühe entsteht, ist von der Fäulnifs an offener Luft verschieden. Das Fleisch nimmt einen unangenehmen Talggeruch an, zeigt nach längerer Zeit an der Oberfläche kleine weifse Concretionen, die keinerlei Organisation erkennen lassen, und

(1) Ueber die grofse Menge Ammoniak, die im Nebelwasser enthalten sein kann, vgl. Jahresber. f. 1853, 706 f. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIX, 35. — (3) Jahresber. f. 1854, 374. — (4) In filtrirter Luft, welcher ozonhaltiges Knallgas zugemischt wurde, blieb Eiweifs gleichfalls längere Zeit unverändert.

Atmosphärische Luft.

die Fleischfaser zerfällt. Fleischbrühe nimmt einen unangenehmen Fettgeruch an; dann der frischen Luft ausgesetzt, verliert sie diesen Geruch bald, entwickelt nach ein paar Tagen Mostgeruch und geht nach 8 oder 9 Tagen in stinkende Fäulnifs über. Schröder hebt die Schwierigkeiten einer theoretischen Erklärung dieser Thatsachen hervor. Er erkennt an, wie es nahe liege, in der Luft eine active, Gährung und Fäulnifs einleitende Substanz, miasmatische Keime im Allgemeinen (1), anzunehmen, welche durch Hitze zerstört und durch Filtration der Luft über Baumwolle von dieser zurückgehalten werde, und dafs namentlich aufser Zweifel gesetzt zu sein scheint, die Schimmelbildung entstehe durch aus der Luft zugeführte Keime oder Sporen; andererseits lassen sich die von ihm an Milch, Eigelb, Fleisch und Fleischbrühe gemachten Beobachtungen durch die Annahme von miasmatischen Keimen in der Luft nicht vollständig erklären. Noch mehr Schwierigkeiten bietet der Umstand, dafs sich ein Einflufs der Filtration der Luft, wie auf Fäulnifs und Gährung, so auch auf Krystallisationserscheinungen zeigt (vgl. S. 50), und in letzterer Beziehung eine Erklärung, die der obigen Annahme entsprechend wäre, ihm als unzulässig erscheint. Das Thatsächliche seiner Beobachtungen resumirt Schröder dahin, dafs die frische Luft eine Gährung und Fäulnifs inducirende Wirkung ausübt, welche durch das Filtriren

(1) Wir erwähnen hier nur beiläufig, dafs Pouchet (Compt. rend. XLVII, 979 u. 982; Instit. 1858, 426) Beobachtungen veröffentlicht hat: in ausgekochtem Wasser, das mit durch Schwefelsäure geleiteter oder zum Rothglühen erhitzt gewesener Luft, oder mit künstlich (aus chemisch bereitetem Sauerstoff- und Stickgas) zusammengesetzter atmosphärischer Luft, oder mit reinem Sauerstoffgas in Berührung ist und in welchem etwas Heu, in dem (wie er glaubte) alle lebensfähigen Organismen durch Erhitzen zerstört worden, macerirt, bilden sich Infusorien und Cryptogamen. Dafs hier Versuchsfehler vorliegen, ist von mehreren Forschern hervorgehoben und nachgewiesen worden (vgl. Compt. rend. XLVIII, 16 ff., 148; Instit. 1859, 10, 27).

Atmosphärische Luft. über Baumwolle beträchtlich geschwächt, aber nicht gänzlich aufgehoben wird; aber er spricht Nichts darüber aus, welcher Substanz oder Eigenschaft diese inducirende Kraft der Luft zuzuschreiben sei.

Pettenkofer (1) hat sein, schon im vorhergehenden Jahresberichte (2) besprochenes Verfahren, den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft zu bestimmen, jetzt ausführlich beschrieben; eine Vergleichung der nach diesem Verfahren und der nach dem von Gilm (3) angewendeten gefundenen Resultate ergab grofse Uebereinstimmung. — Untersuchungen Pettenkofer's über Ventilation (4) entnehmen wir noch Folgendes bezüglich des Kohlensäuregehaltes der Luft. Die Luft eines 14 Fufs hohen stark bewohnten Raumes ergab am Boden 2,24, an der Decke 2,66 pM. Kohlensäure (Volume der letzteren in 1000 Vol. Luft); die Luft in bewohnten Zimmern, in welchen man ohne alle Belästigung verweilte, 0,5 bis 0,9 pM.; die Luft eines gedrängt vollen Auditoriums bis zu 3,2, die eines Kneipzimmers in München bis zu 4,9, die eines gefüllten Schulzimmers daselbst 7,2 pM. Pettenkofer theilt noch zahlreiche Beweise dafür mit, wie erheblich der Luftwechsel in s. g. geschlossenen Räumen durch die Wände (aus gebrannten Steinen und Mörtel), Fensterritzen u. s. w. ist; in einem gut verschlossenen Zimmer z. B., in welchem durch Verbrennen von Kohlen der Kohlensäuregehalt auf 14,1 pM. gebracht war, betrug er 1 Stunde später nur noch 5,1, nach wieder 1 Stunde noch 2,2, nach wieder 1 Stunde noch 1,2 pM. (die Temperatur der Zimmerluft sank hierbei von 23°,5 auf 17°; die Temperatur der äufseren Luft war 0°). Die Porosität gebrannter Steine und des Mörtels hat Pettenkofer noch durch besondere Versuche dargethan.

(1) Abhandl. d. naturw.-techn. Commission d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. II, 1. — (2) Jahresber. f. 1857, 182. — (3) Daselbst 181. — (4) Abhandl. d. naturw.-techn. Commission d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. II, 19 u. 69.

Atmosphärische Luft.

R. A. Smith (1) hat Untersuchungen über die Zusammensetzung der Luft in grofsen Städten veröffentlicht. Er stellte dieselben in Manchester an, und sie gehen namentlich darauf ein, wie die Zusammensetzung der Luft durch die Verbrennung sehr grofser Mengen Steinkohlen influirt wird. — Smith ermittelte den Kohlensäuregehalt der Luft zunächst durch Bestimmung der Gewichtszunahme eines mit Chlorcalciumrohr u. a. versehenen Kaliapparats bei dem Durchsaugen von Luft, die vorher durch Schwefelsäure und über Chlorcalcium geleitet war. Die Luft in Manchester ergab ihm in 10 Versuchen 0,04 bis 0,12 (bei stärkerem Winde weniger, bei schwächerem mehr), im Mittel 0,079 Volumprocente Kohlensäure, die Luft in einiger Entfernung von der Stadt 0,02 und 0,03. Die Luft in Manchester enthält Schwefelsäure (die bei der Verbrennung schwefelhaltiger Steinkohlen entweichende schweflige Säure geht nach Smith bald in Schwefelsäure über); bei trockenem Wetter wurde (indem die Luft durch Lösung von essigs. Bleioxyd geleitet wurde) in 2000 Cubikfufs Luft 1 bis 1,08 Grain Schwefelsäurehydrat (SO_3, HO) gefunden; bei feuchter Luft war der Schwefelsäuregehalt viel (bis gegen 40 mal) gröfser. Blaues Lackmuspapier wird in der Luft zu Manchester bald geröthet; das Regenwasser reagirt sauer (Smith giebt eine Reihe acidimetrischer Bestimmungen, und eine Untersuchung der Verunreinigungen des Regenwassers überhaupt, nach welcher die unorganischen Beimengungen hauptsächlich Steinkohlenasche sind); dem Regen vorzugsweise ausgesetzte Theile steinerner Gebäude verwittern rascher, Mörtel schwillt auf und wird bröcklich (ein solcher Mörtel ergab 48 pC. schwefels. Kalk). In Einem Versuch wurde 1 Grain Ammoniak auf 412,4 Cubikfufs Luft gefunden. Der Sauerstoffgehalt der Luft wurde zwischen 20,2 und 20,9 pC. wechselnd gefunden; Ozon war in der Manchester-Luft nie nachzuweisen, und in der Nachbarschaft zeigte

(1) Chem. Soc. Qu. J. XI, 196.

sich an ozonometrischem Papier keine Reaction in der Luft, wenn der Wind von jener Stadt her wehte. Bei Versuchen, welche Smith über die Einwirkung der Luft von verschiedenen Localitäten auf Blut anstellte, fand er, dafs das Blut bei dem Durchleiten von Manchester-Luft stärker geröthet wird, als bei dem von Seeluft. Nach Smith's Schätzung wird etwa 1 pC. von dem Gewicht der verbrannten Steinkohle in Form kohliger oder theeriger Substanz in die Luft übergeführt. Auch andere in die Luft übergehende organische Verunreinigungen hat Smith besprochen und diese zu ermitteln versucht, ohne aber zu so bestimmten Resultaten zu kommen, dafs diese hier kurz wiedergegeben werden könnten (1).

Metalle im Allgemeinen. A. Matthiesen (2) hat das electrische Leitungsvermögen (3) vieler Metalle und einiger anderer einfacher Körper bestimmt. Das Leitungsvermögen des Silbers bei 0^0 = 100 gesetzt, fand er diese Eigenschaft für :

Kupfer Nr. 3	77,43	bei	18,8°
Kupfer Nr. 2	72,06	„	22,6
Gold	55,19	„	21,8
Natrium	37,43	„	21,7
Aluminium	33,76	„	19,6
Kupfer Nr. 1	30,63	„	24,2
Zink	27,39	„	17,6
Magnesium	25,47	„	17,0
Calcium	22,14	„	16,8
Cadmium	22,10	„	18,8
Kalium	20,84	„	20,4
Lithium	19,00	„	20,0
Eisen	14,44	„	20,4
Palladium	12,64	„	17,2
Zinn	11,45	„	21,0
Platin	10,53	„	20,7
Blei	7,77	bei	17,3°
Neusilber	7,67	„	18,7
Strontium	6,71	„	20,0
Antimon	4,29	„	18,7
Quecksilber	1,63	„	22,8
Wismuth	1,19	„	13,8
Leg. v. 32 Th. Bi u. 1 Th. Sb	0,884	„	24,0
„ „ 12 „ Bi u. 1 „ Sn	0,519	„	22,0
„ „ 2 „ Sb u. 1 „ Zn	0,413	„	25,0
Graphit Nr. 1	0,0693	„	22,0
Graphit Nr. 2	0,0436	„	22,0
Gaskohle	0,0386	„	25,0
Graphit Nr. 3	0,00395	„	22,0
Bunsen's Batteriekohle	0,00289	„	26,2
Tellur	0,000777	„	19,6
Rother Phosphor	0,0000123	„	20,0

(1) Eine Bestimmung der organischen Substanzen in der Luft versuchte Smith in der Weise, dafs er eine gewisse Menge verdünnter Lösung von übermangans. Kali (diese soll mit sehr verdünnter Lösung von unkrystallisirbarem Zucker titrirt werden) in eine Flasche von bekannter Capacität giebt, und ermittelt, wie oft die Luft in der Flasche erneuert werden mufs, bis das in der Lösung gewesene übermangans. Kali zersetzt ist. Smith will auch die Kohlensäure (eigentlich den gan-

Chemisch rein wurden angewandt: Silber, Gold, Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Antimon, Quecksilber, Tellur. Das Kupfer war käuflicher Draht; Nr. 1 enthielt etwas Blei, Zinn, Zink und Nickel, als Ursache des so abweichenden Leitungsvermögens wohl Kupferoxydul (4). Das Eisen war Clavierdraht. Graphit Nr. 1 war s. g. reiner Ceylon-, Nr. 3 gereinigter deutscher Graphit, Nr. 2 eine Mischung beider; die Proben waren nach Brodie's Verfahren (5) gereinigt. Metalle im Allgemeinen.

Für folgende nach den angegebenen Aequivalentverhältnissen dargestellte Legirungen wurde gefunden das Leitungsvermögen :

SnPb	9,20	bei	21,4°	ZnSn	17,43	bei	22,0
Sn_4Pb	10,55	„	22,0	ZnCd	23,78	„	20,8
$SnPb_4$	8,26	„	22,6				

und in diesen Fällen stimmt dasselbe mit dem aus dem Leitungsvermögen der Bestandtheile sich als mittleres berechnenden sehr genau überein, welche Gesetzmäſsigkeit sich indessen bei den Legirungen von Wismuth und Antimon nicht wiederfindet.

Den galvanischen Leitungswiderstand von Nickel, welches von Deville (6) dargestellt war, fand A. Arndt-

zen Säuregehalt) der Luft in der Art bestimmen, daſs er ermittelt, wieviel Luft durch eine sehr verdünnte Lösung von mangans. Kali streichen muſs, bis Röthung derselben erfolgt. — (2) Pogg. Ann. CIII, 428; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 411; Phil. Mag. [4] XVI, 219; Ann. ch. phys. [3] LIV, 255; N. Arch. ph. nat. III, 310; Instit. 1858, 402. — (3) Ueber die Abhängigkeit des electrischen Leitungswiderstands von der Gröſse und Dauer des Stromes hat M. Benedikt (Wien. Acad. Ber. XXV, 590) Untersuchungen veröffentlicht; H. Jacobi (Petersb. Acad. Bull. XVII, 321) über die Unveränderlichkeit des Leitungswiderstands solcher Drähte, wie er sie als Normalmaſse für die Galvanometrie vorgeschlagen hat (vgl. Jahresber. f. 1851, 271 f.). — (4) Ueber die beträchtlichen Unterschiede im Leitungsvermögen, welche käufliche Kupferdrähte von verschiedenen Bezugsquellen ergaben, hat W. Thomson (Phil. Mag. [4] XV, 472; Dingl. pol. J. CXLIX, 364) Mittheilungen gemacht; das jene Unterschiede Bedingende wurde nicht mit Sicherheit ausgemittelt. — (5) Jahresber. f. 1855, 297. — (6) Jahresber. f. 1856, 317 f.

Metalle im Allgemeinen. sen (1) bei 13⁰,7 6,82 mal so grofs als den des Kupfers, nahe gleich dem des Eisens.

Arndtsen (2) hat auch den Leitungswiderstand der Metalle bei verschiedenen Temperaturen untersucht; nach den von ihm gefundenen Resultaten ist derselbe, den des Kupfers bei 0⁰ = 100 gesetzt :

	bei 0⁰	100⁰	200⁰
für Silber	98,69	132,39	166,08
„ Kupfer	100,00	136,89	173,78
„ Aluminium*)	174,98	238,65	302,32
„ Aluminium**)	194,13	260,29	326,45
„ Messing	388,35	442,27	474,95
„ Argentan	527,12	544,60	556,20
„ Eisen	665,62	974,64	1351,84
„ Platina	678,11	900,01	1121,01
„ Blei	1076,80	1482,50	1888,20

*) In Göttingen aus Kryolith reducirt. — **) Pariser Aluminium.

Von J. Müller in Wesel (3) sind die Resultate einiger vorläufiger Versuche über die Zunahme des Leitungswiderstands bei starker Temperaturerhöhung bekannt geworden. Er fand die Leitungswiderstände

	Eisendraht	Kupferdraht	Platindraht
bei 21⁰ :	691	864	1985
bei schwacher Glühhitze :	3050	2100	4300
beim Hellrothglühen :	4550	4700	5050

C. Calvert und R. Johnson (4) haben nach einem nicht genauer angegebenen Verfahren (anscheinend durch Messung der Temperaturerhöhung, welche einer gewissen Wassermenge vermittelst gleich geformter Stäbe aus den verschiedenen Metallen in einer gewissen Zeit zugeführt wurde) das Wärmeleitungsvermögen für verschiedene Me-

(1) Pogg. Ann. CV, 148. — (2) Pogg. Ann. CIV, 1; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LIV, 440. Vgl. Clausius' Bemerkungen Pogg. Ann. CIV, 650; Phil. Mag. [4] XVI, 400. — (3) Aus d. Programm d. Gymnasiums zu Wesel 1857 in Pogg. Ann. CIII, 176. — (4) Compt. rend. XLVII, 1069; Dingl. pol. J. CLII, 125; Anzeige der Untersuchung Phil. Mag. [4] XVI, 381; N. Arch. ph. nat. IV, 80; Instit. 1859, 131. Vgl. die von Wiedemann u. Franz erhaltenen Resultate im Jahresber. f. 1853, 86.

talle und Legirungen untersucht. Sie fanden es (das des reinen Silbers ist = 1000 gesetzt) für :

Silber	1000	Gewalztes Zink	641	Platin	379
Reines Gold	981	Gegossenes Zink *a*	628	Natrium	365
Käufl. Gold $\frac{991}{1000}$	840	Gegossenes Zink *b*	608	Gufseisen	359
Gewalztes Kupfer	845	Cadmium	577	Blei	287
Gegossenes Kupfer	811	Schmiedeeisen	436	Antimon *b*	215
Quecksilber	677	Zinn	422	Antimon *a*	192
Aluminium	665	Stahl	397	Wismuth	61

a vertical, *b* horizontal gegossene Stange.

und für die nach folgenden Aequivalentverhältnissen zusammengesetzten Legirungen :

Sn_6Pb	385	$SnPb_2$	313	CuSn	415
Sn_4Pb	381	$SnPb_3$	311	$CuSn_2$	431
Sn_3Pb	375	$SnPb_4$	301	$CuSn_3$	423
Sn_2Pb	350	$SnPb_5$	299	$CuSn_4$	406
SnPb	230			$CuSn_5$	396

Bezüglich der Betrachtungen, wie das Wärmeleitungsvermögen desselben Metalls modificirt werden kann, und der Eintheilung der Legirungen bezüglich jener Eigenschaft in verschiedene Categorien, verweisen wir auf die Abhandlung.

A. Engelhardt (1) hat erläuternde Bemerkungen darüber veröffentlicht, in wiefern seine Betrachtungen über die Metalloxyde (2) Eigenthümliches enthalten. Betrachtungen über die Metalloxyde.

J. M. Ordway (3) hat Untersuchungen über lösliche basische Salze der Oxyde R_2O_3 angestellt. Als allgemeinere Eigenschaften dieser Salze hebt er hervor, dafs sie (mit seltenen Ausnahmen) unkrystallisirbar sind, bei freiwilligem Verdunsten der Lösungen in gummiartigen durchsichtigen Massen erhalten werden, welche, wenn der Ueberschufs an Basis darin weniger grofs ist, in reinem Wasser wieder löslich sind. Als allgemeinere Verfahren, wie solche Salze sich darstellen lassen, nennt er : directe Einwirkung der neutralen Salze auf Oxydhydrate, Ueberführen von Oxydul- Lösliche basische Salze der Oxyde R_2O_3.

(1) Petersb. Acad. Bull. XVI, 297. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857 74. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVI, 197; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 19.

Lösliche basische Salze der Oxyde R_2O_3.

salzen in Oxydsalze, Austreiben eines Theils der Säure aus dem normalen Salz durch mäfsiges Erhitzen oder Binden eines Theils der Säure durch eine stärkere Base, endlich Zersetzung eines basischen Salzes mit einem neutralen nach doppelter Wahlverwandtschaft. Die löslichen basischen Salze einzelner Oxyde betreffend theilt Ordway Folgendes mit. — *Eisenoxydsalze.* Ordway bespricht, dafs das Eisenoxyd in zwei isomeren Zuständen existire, einem zur Vereinigung mit Säuren geneigteren und einem weniger dazu geneigten, und dafs es theilweise in dem letzteren sich ausscheide bei dem Kochen wässeriger normaler Eisenoxydsalze; er theilt darüber, wie sich die Lösungen verschiedener normaler Eisenoxydsalze bei dem Kochen verhalten, Einzelnheiten mit. Andererseits lassen sich durch Einwirkung von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat auf normales salpeters. Eisenoxyd, wie Ordway schon früher angegeben (1), lösliche basische Salze darstellen. Ebenso nach seinen jetzigen Angaben basisches Eisenchlorid; wässeriges Eisenchlorid kann nach ihm bei mehrwöchentlichem Digeriren mit Eisenoxydhydrat bis zur Bildung der löslichen Verbindung $Fe_2Cl_3 + 23\ Fe_2O_3$ basisch werden, deren sehr intensiv gefärbte Lösung in ganz dünnen Schichten klar und durchsichtig erscheint, Verdünnung und Kochen ohne Zersetzung verträgt, aber auf Zusatz vieler Salzlösungen den Gehalt an Basis ausscheidet; nach dem Eintrocknen ist diese Verbindung nicht wieder löslich in Wasser, während die auf 1 Aeq. Fe_2Cl_3 10 Fe_2O_3 und weniger enthaltenden Verbindungen ihre Löslichkeit durch Eintrocknen nicht verlieren. Bromwasserstoffsäure nimmt mindestens 5 Aeq. Eisenoxyd auf, Jodwasserstoffsäure bei längerem Digeriren mit Eisenoxydhydrat dieselbe Aequivalentmenge. 1 Aeq. Essigsäure oder Ameisensäure kann bis zu 2 Aeq. Eisenoxyd in Lösung halten. — *Chromoxydsalze.* Ordway unterscheidet das mittelst kohlens.

(1) Jahresber. f. 1850, 328.

Ammoniaks in der Hitze gefällte, bläuliche und in schwachen Säuren unlösliche Chromoxyd als eine besondere Modification von dem durch Aetzammoniak in der Kälte gefällten leichter löslichen dunkelgrünen Oxyd. Normales salpeters. Chromoxyd löst Chromoxydhydrat zu basischem Salz, und die Lösung ist bis zum Gehalt an 8 Cr_2O_3 auf 3 NO_5 klar; durch vorsichtigen Zusatz von Alkali lassen sich ihm mehr als $^2/_3$ der Säure entziehen, ohne dafs die Lösung dauernd getrübt würde. Krystallisirtes salpeters. Chromoxyd gab, in einem Dampfbad erhitzt bis der Gewichtsverlust 39 pC. betrug, einen dunkelgrünen, zähen, in Wasser leicht löslichen Rückstand von der Zusammensetzung Cr_2O_3, 2 NO_5 + 12 HO; bei weiterem Erhitzen entweicht mehr Säure und Wasser, und der dann bleibende schwammige Rückstand löst sich rasch in Wasser zu tief-brauner, chroms. und salpeters. Chromoxyd enthaltender Flüssigkeit. 1 Aeq. Salzsäure kann 6 Aeq. Chromoxydhydrat in Lösung bringen; zu gelöstem Chromchlorid kann Ammoniak gesetzt werden, bis Cr_2Cl_3 + 5 Cr_2O_3 in Lösung ist, aber bei Zusatz von noch mehr Ammoniak verschwindet die Trübung nur sehr langsam. Die basischen Chromoxydsalze unorganischer Säuren sind tief-grün, die der Essig- und der Ameisensäure purpurfarben; es läfst sich ein dreifach-basisch-essigs., aber nur ein zweifach-basisch-ameisens. Salz darstellen. — *Thonerdesalze.* Durch überschüssiges Aetzammoniak gefällte Thonerde löst sich kaum in schwachen Säuren, durch kohlens. Ammoniak oder Schwefelnatrium gefällte ist hingegen leicht löslich. Schwefels. Thonerde kann höchstens zweifach-basisch gemacht werden, das salpeters. und das essigs. Salz, die Chlor- und die Bromverbindung durch Digeriren mit Thonerdehydrat, zuletzt nahe bei Siedehitze, sechsfach-basisch, aber nicht basischer (letztere Flüssigkeiten sind etwas opalisirend, können ohne Zersetzung verdünnt und gekocht werden, vertragen den Zusatz von salpeters. oder salzs., aber nicht den von schwefels. Salzen). Durch theilweises Neutralisiren der Säure können

Lösliche basische Salze der Oxyde R_2O_3.

Lösliche basische Salze der Oxyde R_2O_3.

das salpeters. Salz und das Chlorid fast sechsfach-basisch gemacht werden, ohne dafs dauernde Trübung eintritt. Eine Lösung von normalem Chloraluminium hinterliefs bei langsamem Abdampfen ein zweifach-basisches, noch in Wasser lösliches Salz als Rückstand. Krystallisirte salpeters. Thonerde verlor bei 36 stündigem Erhitzen im Dampfbad die Hälfte ihres Gewichts, und der Rückstand war in Wasser lösliches Salz 2 Al_2O_3, 3 NO_5 + 3 HO. Dreifach-basische ameisens. Thonerde läfst sich darstellen, ist aber wenig beständig. Zu einer Lösung von essigs. Thonerde kann Ammoniak zugesetzt werden, bis die Hälfte der vorhandenen Säure neutralisirt ist; bei Zusatz von mehr Alkali wird die Flüssigkeit dick wie Kleister. — Bezüglich der *Zirkonerdesalze* stellt Ordway nur die Angaben Anderer zusammen. — Bezüglich der *Ceroxydsalze* giebt er an, dafs das salpeters. Salz und das Chlorid bei Einwirkung von Ceroxydhydrat lösliche dreifach-basische Salze bilden, bei Einwirkung von mehr Oxydhydrat aber unlösliche basischere Verbindungen entstehen; der Lösung des salpeters. Salzes können $^5/_6$ der Säure mittelst kohlens. Baryts, ohne dafs Trübung entstehe, entzogen werden, aber bei Einwirkung von mehr kohlens. Baryt trete vollständige Fällung ein. — *Beryllerdesalze*. Nach Berthier's Verfahren dargestellte unreine Beryllerde gab kein krystallisirendes salpeters. Salz. Durch Darstellung des leichter krystallisirenden schwefels. Salzes, Umkrystallisiren desselben und Zersetzen des gereinigten schwefels. Salzes mittelst salpeters. Baryts wurde salpeters. Beryllerde als ein schwierig krystallisirendes, sehr zerfliefsliches, bei etwa 60° schmelzendes Salz erhalten (der Gehalt der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle an Beryllerde entsprach der Formel Be_2O_3, 3 NO_5 + 9 HO). Bei 20-stündigem Erhitzen desselben im Dampfbad hinterliefs es 60 pC. seines Gewichts an dickem, durchsichtigem, in Wasser vollständig löslichem Rückstand, nach Ordway 2 Be_2O_3, 3 NO_5 + 9 HO; letzteres Salz bleibt auch in Lösung bei Einwirkung von überschüssigem kohlens. Baryt auf wässe-

rige normale salpeters. Beryllerde in der Kälte, während bei dem Kochen alle Beryllerde in Form eines sehr basischen Salzes ausgefällt wird. Durch Einwirkung von Beryllerdehydrat kann das salpeters. und das ameisens. Salz, das Chlor-, das Brom- und das Jodberyllium fast, doch nicht ganz, in dreifach-basisches Salz übergeführt werden. Durch theilweises Neutralisiren der Säure mit Ammoniak kann das salpeters. Salz in dreifach-basisches Salz übergeführt werden, wobei die Flüssigkeit ganz klar bleibt. Das schwefels. Salz kann zu fast dreifach-basischem gemacht werden, aber die Lösung verträgt dann keine Verdünnung. Das essigs. Salz löst Beryllerdehydrat, bis es zu sechsfach-basischem Salz geworden ist; die etwas opalisirende Flüssigkeit trocknet bei freiwilligem Verdunsten zu durchsichtigen glänzenden Blättchen ein. Ordway ist der Ansicht, dafs die Beryllerde bezüglich der Bildung basischer Salze sich ganz den Oxyden R_2O_3 an die Seite stellt, und selbst als ein solches zu betrachten ist. Dasselbe hält er für die Thorerde für wahrscheinlich. — Das Verhalten der *Uranoxydsalze* scheint ihm dafür zu sprechen, auch das Uranoxyd sei als ein Sesquioxyd, U_2O_3, und nicht im Sinn der Uranyltheorie als $(U_2O_2)O$ zu betrachten. Bei Zusatz von Ammoniak zu dem Salz U_2O_3, SO_3 löst sich der zuerst entstehende Niederschlag wieder, bis die halbe Menge der vorhandenen Säure neutralisirt ist (die Flüssigkeit wird später milchig und giebt eine geringe Menge eines weifsen Niederschlags); ebenso verhält sich eine Lösung von U_2O_2Cl, und das salpeters. Salz verträgt einen noch gröfseren Zusatz von Ammoniak, ehe ein bleibender Niederschlag erfolgt. Bei dem Behandeln des schwefels. Salzes mit überschüssigem kohlens. Baryt in der Kälte werden ihm $^2/_3$ seines Gehalts an Säure entzogen, und durch Zersetzung der so entstehenden Lösung von basischem schwefels. Salz (welche Kochen verträgt und einen wieder in Wasser löslichen Abdampfrückstand giebt) mittelst Barytsalzen lassen sich basische salpeters., essigs. oder salzs. Salze darstellen.

Lösliche basische Salze der Oxyde R_2O_3.

Kalium.

Das Kalium kann nach Linnemann (1) electrolytisch vorzugsweise leicht aus Cyankalium reducirt werden. Er läfst die Electroden aus Gaskohle, die positive aus einer dünnen Platte, die negative aus einem dünnen Kegel dieses Materials bestehen (2) (bei Anwendung von Platin würde dieses aufgelöst werden); wird die Hitze so regulirt, dafs das geschmolzene Cyankalium durch äufsere Abkühlung oberflächlich erstarrt, so sammelt sich unter dieser Decke das reducirte Kalium in gröfseren Kügelchen; bei Anwendung von 2 Bunsen'schen Elementen ist die Reduction des Kaliums schon wahrnehmbar, bei der von 3 bis 4 sehr deutlich. — Linnemann (3) hat ferner Beobachtungen über die Phosphorescenz mitgetheilt, welche Kalium und namentlich Natrium bei Einwirkung der Luft, in Folge stattfindender Oxydation, zeigen; auf frischen Schnittflächen zeigt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Kalium vorübergehend Leuchten mit röthlicher, das Natrium Leuchten mit grünlicher Farbe; hat das Natrium bei gewöhnlicher Temperatur zu leuchten aufgehört, so ruft Erwärmen auf 60 bis 70° wieder lebhaftes Phosphoresciren hervor.

Kaliumverbindungen.

A. Bauer (4) hat Versuche über die Darstellung von *Einfach-Schwefelkalium* ausgeführt, welche ihm folgende Resultate ergaben. Durch Reduction von schwefels. Kali mittelst Kohle kann nie reines Einfach-Schwefelkalium erhalten werden; es bilden sich stets neben dieser Verbindung eine höhere Schwefelverbindung des Kaliums und freies Alkali, indem die Schwefelsäure des schwefels. Kali's früher reducirt wird als das Kali, und bei weiterem Erhitzen dieser höheren Schwefelverbindung mit Kohle und

(1) J. pr. Chem. LXXIII, 415; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 526. — (2) Wie Linnemann später (J. pr. Chem. LXXIV, 185) mittheilt, eignet sich das in einem gewöhnlichen Graphitbleistift enthaltene Graphitstäbchen zugespitzt sehr gut zur negativen Electrode. — (3) J. pr. Chem. LXXV, 128. — (4) Wien. Acad. Ber. XXX, 285; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 246; Chem. Centr. 1858, 716.

Kaliumverbindungen.

Alkali wird, auch wenn letzteres in grofsem Ueberschusse vorhanden ist, kein Einfach-Schwefelkalium mehr gebildet. Wasserstoff als Reductionsmittel des schwefels. Kali's angewendet verhält sich in dieser Beziehung ebenso wie die Kohle. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf vollkommen trockenes kohlens. Kali bei einer bis 160° steigenden Temperatur wird nur sehr wenig Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium gebildet. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf gelöstes kohlens. Kali wird die Kohlensäure durch den Schwefelwasserstoff nicht ausgetrieben, sondern es wird zweifach-kohlens. Kali und eine äquivalente Menge von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium gebildet. Eine Lösung, bereitet durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalilösung und nachheriges Hinzufügen einer gleichen Menge von Kali, kann durch Kohlensäure vollkommen zerlegt werden. Dies ist auch der Grund, wefshalb eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von kohlens. Kali fort und fort nach Schwefelwasserstoff riecht; die Schwefelverbindung wird durch das zweite Aeq. der Kohlensäure wieder zerlegt. Alle ermittelten Thatsachen sprechen nach Bauer endlich dagegen, dafs eine durch Vermischen einer mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Kalilösung mit einer gleichen Menge Kali bereitete Flüssigkeit Einfach-Schwefelkalium enthält, und somit auch dagegen, dafs sich das Schwefelkalium unzersetzt in Wasser zu lösen vermag. Nach Bauer dürfte, falls Einfach-Schwefelkalium existirt, es nur im festen Zustande bestehen und vielleicht durch directe Zusammensetzung darstellbar sein.

Ueber die Darstellung des Jodkalium's aus kohlens. Kali und Jodwasserstoffsäure haben Béchamp (1) und Heusler (2) Mittheilungen gemacht.

Natrium. Natronsalze.

Nach A. Ferrein (3) braucht 1 Th. phosphors. Natron $2 NaO, HO, PO_5 + 24 HO$ bei 13° 11,73 Th. Wasser

(1) Journ. de pharm. d'Anvers, Juli 1857, 363; Arch. Pharm. [2] XCVII, 49. — (2) Arch. Pharm. [2] XCIII, 149. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 244; vgl. Jahresber. f. 1854, 296.

zur Lösung; in siedendem Wasser ist es fast nach jedem Verhältnisse löslich.

Natriumamid. Beilstein und Geuther (1) haben Untersuchungen über das Natriumamid ausgeführt. Zur Darstellung dieser Verbindung füllen sie mehrere, unter sich in Verbindung und auf einem Sandbad stehende Kölbchen mit trockenem Wasserstoffgas, bringen, unter fortwährendem Einleiten dieses Gases, in jedes Kölbchen etwa 2 Grm. Natrium, lassen dann, unter sorgfältigem Ausschlufs des Zutritts von atmosphärischer Luft, an der Stelle von Wasserstoffgas vollkommen getrocknetes Ammoniakgas durch die Kölbchen streichen, und leiten nun durch ziemlich starkes Erhitzen des Sandbades die Einwirkung des Natriums auf das Ammoniakgas ein; es bildet sich grünblaues flüssiges Amid, auf welchem die glänzende Kugel von geschmolzenem Natrium schwimmt, und letzteres wird allmälig (nach 6 bis 7 Stunden) vollständig zu Amid. Sowie in einem Kölbchen die Bildung des Amids sich vollendet hat, wird ersteres verschlossen; das Amid erstarrt allmälig strahlig-krystallinisch und unter Uebergang der anfänglich blauen Farbe in Braun und dann in Olivengrün, bis in's Fleischrothe variirend; das Glas wird bei dem Erstarren des Amids stark rissig, aber letzteres läfst sich doch darin lange unverändert aufbewahren. — Das Verhältnifs der Mengen Chlornatrium und Chlorammonium, welche sich bei der (äufserst heftigen) Einwirkung des Natriumamids auf verdünnte Salzsäure bilden, wurde der Formel NaH_2N für das Amid entsprechend gefunden. — Wird Natriumamid in einem Strom von Kohlenoxydgas erhitzt, so erfolgt, unter Schmelzen und Kochen des ersteren, Einwirkung; es entsteht Cyannatrium ($NaH_2N + C_2O_2 = NaCy + 2HO$), und durch gleichzeitige Einwirkung des sich bildenden Wassers auf Natrium-

(1) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 88; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 118; Chem. Centr. 1859, 122; Rép. chim. pure I, 168.

amid Natron und Ammoniak als secundäre Producte. Natriumamid.
Schwefelkohlenstoffdampf wirkt gleichfalls schon bei geringem Erhitzen auf Natriumamid ein, wobei letzteres schmilzt und sich immer dunkler färbt (manchmal ist die Reaction bis zum Erglühen der Masse heftig); es bildet sich Schwefelcyannatrium ($NaH_2N + C_2S_4 = NaCyS_2 + 2 HS$), und gleichzeitig wird, wohl wieder als secundäres Product, etwas Ammoniak frei. — Bei dem Ueberleiten von trockenem Kohlensäuregas über Natriumamid tritt auch schon bei geringer Erhitzung Einwirkung ein; das Natriumamid schmilzt, beginnt zu kochen und entwickelt viel Ammoniakgas, während die Kohlensäure absorbirt wird (nur wenn der Kohlensäurestrom sehr stark ist, bildet sich ein geringer weifser Sublimat von carbamins. Ammoniak); die Einwirkung kann so heftig werden, dafs die Masse in's Glühen kommt. Die resultirende feste, gewöhnlich fleischrothe Masse enthält keine Cyansäure, sondern eine Verbindung von den Reactionen des Cyanamids. Das in Wasser gelöste Product gab nach der Neutralisation mit Salpetersäure (wobei sich viel Kohlensäure entwickelte) und Abfiltriren von der sich ausscheidenden (aus den angewendeten Glasgefäfsen stammenden) Kieselsäure auf Zusatz von salpeters. Silberoxyd und von Ammoniak einen gelben, in überschüssigem Ammoniak etwas löslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $CyNAg_2$ (die Formel fordert 84,4 pC. Silber, die Analysen gaben nur 81,3 und 81,7), welcher mit Schwefelsäure übergossen stechenden Geruch nach Cyanproducten entwickelt, für sich erhitzt noch unter der Glühhitze heftig verpufft, bei dem Kochen mit verdünnter Kali- oder Natronlauge sich nicht verändert, bei dem Schmelzen mit Kalihydrat aber viel Ammoniak entwickelt; eine ebenso sich verhaltende gelbe Silberverbindung (welche auch nur 80,6 pC. Silber ergab) wurde aus reinem Cyanamid $CyNH_2$ dargestellt. Als das durch Einwirkung der Kohlensäure auf Natriumamid erhaltene Product in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure schwach ange-

Natriumamid. säuert, von ausgeschiedener Kieselsäure abfiltrirt, mit wässerigem einfach-essigs. Kupferoxyd versetzt und nun mit Kalilauge allmälig neutralisirt wurde, schied sich eine voluminöse braune Kupferverbindung aus (1); durch Zersetzen der letzteren in Wasser mittelst Schwefelwasserstoff, Eindampfen der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit bei 100°, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser, Wiederholen des Eindampfens und Wiederauflösens (wodurch eine die Lösung färbende braune amorphe Substanz (2) beseitigt wird) und Krystallisirenlassen der Lösung wurde eine in concentrisch gruppirten feinen seideglänzenden Prismen krystallisirende, in Wasser und Alkohol lösliche, trocken gegen 190° schmelzende und bei etwa 180° wieder krystallinisch erstarrende Substanz erhalten, welche mit Cyanamid isomer aber nicht identisch ist (sie giebt weder die gelbe Silber- noch die braune Kupferverbindung) und von Beilstein und Geuther als *Param* (zusammengezogen aus Paracyanamid) bezeichnet wird. In diese letztere Substanz, das Param, geht übrigens, wie Beilstein und Geuther beobachteten, das Cyanamid selbst bei längerem Aufbewahren über. Die bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid stattfindende Reaction ist: $2NaH_2N + C_2O_4 = CyNH_2 + 2NaO + 2HO$. — Bei der Einwirkung auf Natriumamid bildet trockenes Chlorwasserstoffgas Chlornatrium und viel Ammoniakgas; Chloräthyl bildet bei gelinder Erwärmung Chlornatrium und viel Ammoniakgas neben Aethylengas (die Bildung von Aethylamin war nicht nachzuweisen); Chlorkohlenoxyd bildet bei der, mit Heftigkeit stattfindenden Einwirkung keinen Harnstoff; trockenes Chlor- oder Jodammo-

(1) Auch reines Cyanamid giebt in dieser Weise eine braune Kupferverbindung. Beilstein und Geuther sind der Ansicht, dafs das Cyanamid vielleicht richtiger als *Amidanwasserstoffsäure* C_2N_2, H_2 zu benennen sei. — (2) Diese Substanz verhält sich nach Beilstein und Geuther's erster Angabe wie Melamin, nach einer späteren Berichtigung (Ann. Ch. Pharm. CVIII, 388) wie Ammelid.

nium bildet in erhöhter Temperatur Chlor- oder Jodnatrium und Ammoniak. Chloroform wirkt auch bei Siedehitze nicht auf das Natriumamid ein, aber ein mit ersterem befeuchtetes Stückchen des letzteren explodirt, wenn darauf geschlagen wird, heftig, und umhüllendes Papier wird dabei entzündet; ebenso, nur weniger heftig, wirken Chlorkohlenstoff C_4Cl_4 und Chloräthylen.

Baryum.

Marignac (1) hat das Aequivalentgewicht des Baryums durch erneuete genaue Versuche festgestellt. Durch die Bestimmung, wieviel Silber zur vollständigen Zersetzung einer bekannten Menge krystallisirten oder wasserfreien Chlorbaryums (bei dem Entwässern des krystallisirten Salzes bei Rothglühhitze entweicht keine wahrnehmbare Spur Chlor) nöthig ist, fand er in 3 Versuchen Ba = 68,55 bis 68,61; durch die Vergleichung der Menge Silber, welche für die Zersetzung eines gewissen Gewichts Chlorbaryum nöthig ist, und der Menge schwefels. Baryts, welche aus demselben Gewicht Chlorbaryum erhalten wird, in 3 Versuchen Ba auch = 68,55 bis 68,61, im Mittel = 68,58. Für die Berechnung der Versuche wurden als bekannt vorausgesetzt Ag = 108, S = 16, O = 8, Cl = 35,5.

Barytsalze.

Scheerer (2) hat gefunden, dafs die Fällung der Schwefelsäure durch Barytsalze durch die Gegenwart von Metaphosphorsäure (nicht aber von gewöhnlicher, oder von Pyrophosphorsäure) beeinträchtigt wird. Wird zu einer Auflösung von metaphosphors. Natron eine gröfsere Menge verdünnter Salzsäure und dann tropfenweise und unter Umrühren Chlorbaryumlösung zugesetzt, und nun in die klare Lösung stark verdünnte Schwefelsäure gegossen, so entsteht keine Fällung von schwefels. Baryt, und erst nach mehrstündigem oder tagelangem Stehen trübt sich die Flüssigkeit (bei dem Kochen bildet sich sogleich ein weifser Nie-

(1) N. Arch. ph. nat. I, 209; J. pr. Chem. LXXIV, 209; Ann. Ch. Pharm. CVI, 165; Chem. Gaz. 1858, 141, 165. — (2) J. pr. Chem. LXXV, 113; Chem. Centr. 1858, 926.

Barytsalze. derschlag). So konnten, nach Versuchen von Rube, in 320 CC. Flüssigkeit 24 Stunden nach der Mischung noch bis zu 0,55 Grm. schwefels. Baryt gelöst sein. Der sich allmälig bildende Niederschlag enthält neben schwefels. auch phosphors. Baryt in wechselnden Mengen. — Strontian und Kalk zeigen nach Rube unter denselben Umständen ein ähnliches Verhalten wie Baryt. Auch die Ausfällung von Baryt, Strontian und Kalk durch kohlens. Ammoniak wird durch metaphosphors. Natron beeinträchtigt.

Wie O. L. Erdmann (1) mittheilt, hat Mittentzwey beobachtet, dafs der schwefels. Baryt in beträchtlicher Menge in salpeters. Ammoniak löslich ist. Die gröfste Menge schwefels. Baryts wird gelöst gehalten, wenn siedende Lösungen eines schwefels. Salzes und eines Barytsalzes, die vorher mit etwas salpeters. Ammoniak versetzt waren, abwechselnd in siedende Lösung von salpeters. Ammoniak eingetropft werden; so konnten (unter Anwendung von schwefels. Natron, Chlorbaryum und kalt gesättigter Lösung von salpeters. Ammoniak) in 235 CC. Flüssigkeit 0,28 Grm. schwefels. Baryt gelöst sein (diese Lösung gab auf Zusatz von schwefels. Alkalien und von Barytsalzen sofort einen starken, auf Zusatz von Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorkalium oder Chlorammonium, oder von vielem Wasser, keinen Niederschlag). Noch mehr schwefels. Baryt bleibt in salpeters. Ammoniak, das mit Salzsäure versetzt ist, gelöst; es gelang, in 500 CC. gesättigter Lösung von salpeters. Ammoniak, welche mit 50 CC. Salzsäure versetzt waren, 2 Grm. schwefels. Baryt im Sieden gelöst zu erhalten. Hier wirkt das freie Chlor; eine Mischung von 100 CC. Lösung von salpeters. Ammoniak und 100 CC. concentrirter Chlorammoniumlösung hielt noch nicht 0,080 Grm. schwefels. Baryt gelöst. Concentrirte Chlorammoniumlösung für sich hält nach 24 Stunden höchstens $\frac{1}{230000}$ ihres Gewichts an

(1) J. pr. Chem. LXXV, 214; Chem. Centr. 1859, 277.

schwefels. Baryt gelöst; letzterer scheidet sich in solcher Flüssigkeit nur sehr allmälig aus, um so früher, je verdünnter die Flüssigkeit ist. Barytsalze.

Liès-Bodart und Jacquemin (1) haben Beobachtungen mitgetheilt über die Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auf verschiedene Barytverbindungen, die verschiedene Löslichkeit der letzteren in jener Flüssigkeit, das Auskrystallisiren von zweifach-schwefels. Baryt aus der so entstehenden Lösung, und die Zersetzung dieses sauren Salzes durch Wasser, Alkohol und Aether. — Strontianverbindungen zeigen gegen Schwefelsäurehydrat ein ähnliches Verhalten wie Barytverbindungen, sind aber im Allgemeinen darin weniger löslich. Noch weniger löslich sind Kalkverbindungen.

A. Vogel d. j. und C. Reischauer (2) sind bei Versuchen über die Einwirkung des kohlens. Kali's auf schwefels. Baryt zu folgenden Resultaten gekommen. Der Austausch der Säuren zwischen schwefels. Baryt und kohlens. Kali findet in concentrirten Lösungen des letzteren schon bei gewöhnlicher Temperatur in namhaftem Grade statt. Im gröſsten Maſsstabe tritt dieser Austausch ein, wenn dem Gemenge einzutrocknen gestattet ist, so daſs bei einem Gemenge gleicher Aequivalente von schwefels. Baryt (geschlämmtem Schwerspath) und kohlens. Kali etwa 55 pC. des ersteren in kohlens. Baryt übergeführt wurden; in einem Gemenge von 4 Aeq. kohlens. Kali's und 1 Aeq. schwefels. Baryts wurden etwa 77 pC. des letzteren zu kohlens. Salz umgewandelt. Für die Anwendung der Zerlegbarkeit des schwefels. Strontians und des schwefels. Kalks durch Zusammenstellen derselben mit wässerigen kohlens. fixen Alkalien zur Trennung jener schwefels. Salze vom schwefels. Baryt (3) ist das Eintrocknen des Gemenges sorgfältig zu

(1) Compt. rend. XLVI, 1206; J. pr. Chem. LXXV, 314; im Ausz. Instit. 1858, 216. — (2) N. Jahrb. Pharm. IX, 72. — (3) Jahresber. f. 1855, 301.

Barytsalze. vermeiden (1). — Ueber die Umsetzung des schwefels. Baryts mit kohlens. Kali bei längerem Stehen eines mit wenig Wasser angerührten Gemenges beider Salze, und darüber, dafs bei dem Ausziehen der Masse mit heifsem Wasser weniger kohlens. Baryt, wegen der Rückbildung von schwefels., erhalten wird als bei dem Ausziehen mit kaltem Wasser, hat auch Fr. Mayer (2) Mittheilungen gemacht.

Zur Darstellung von kohlens. Baryt empfiehlt C. Brunner (3), 2 Th. krystallisirtes Chlorbaryum und 1 Th. wasserfreies kohlens. Natron zu mengen, noch 2 Th. Chlornatrium hinzuzusetzen, das Gemenge in einem Tiegel zum mäfsigen Glühen zu erhitzen, die Masse mit Wasser zu übergiefsen (nach 24 Stunden ist sie vollkommen aufgeweicht) und auszuwaschen, was hier sehr leicht vor sich geht, da der kohlens. Baryt als feinkörniges Pulver ausgeschieden ist.

F. H. Storer (4) hat Mittheilungen darüber gemacht, dafs Lösungen von Baryt- oder Kalkhydrat, wenn mit hinreichend viel Wasser verdünnt oder mit verdünnten Lösungen von Aetzalkalien versetzt, nicht mehr durch eingeleitete Kohlensäure gefällt werden, und darüber, dafs die Fällung von kohlens. Baryt und kohlens. Kalk durch die Anwesenheit alkalischer Salze in wässeriger Lösung beeinträchtigt wird.

Strontium. Das Aequivalentgewicht des Strontiums bestimmte Marignac (5) in gleicher Weise wie das des Baryums (vgl. S. 121). Die Vergleichung der Gewichte von krystallisirtem oder wasserfreiem Chlorstrontium (auch dieses Salz kann bei Rothglühhitze vollständig, ohne eine Spur Chlor zu verlieren, entwässert werden) und des zur Zersetzung nöthigen

(1) Vogel und Reischauer erinnern daran, dafs, wie sie in einer früheren Untersuchung (N. Repert. Pharm. VI, Hft 8 u. 9) gezeigt, bei Anwendung von kohlens. Ammoniak zu dieser Zerlegung das Eintrocknen eine Regeneration von Gyps unter Entbindung von kohlens. Ammoniak zur Folge hat, und defshalb auch bei Benutzung von kohlens. Ammoniak zur Trennung des Kalks vom Baryt das Eintrocknen durchaus zu vermeiden ist. — (2) N. Jahrb. Pharm. X, 315. — (3) Dingl. pol. J. CL, 375. — (4) Sill. Am. J. [2] XXV, 41. — (5) In der S. 121 angef. Abhandl.

Silbers ergab in 3 Versuchen Sr = 43,74 bis 43,77; die Vergleichung des Gewichts Silber, das zur Zersetzung einer gewissen Menge Chlorstrontium nöthig ist, und des Gewichts des schwefels. Strontians, das aus derselben Menge Chlorstrontium erhalten wird, ergab in 3 Versuchen Sr = 43,77 bis 43,82. Marignac betrachtet es als sicher, dafs das Aequivalentgewicht des Strontiums nahezu = 43,77, und dafs es weder von dem ganzen noch von dem halben Aequivalentgewicht des Wasserstoffs ein Multiplum nach ganzen Zahlen ist.

Marignac fand, dafs in der nach Fällung einer Lösung von Chlorstrontium mit verdünnter, nur in sehr geringem Ueberschufs zugesetzter Schwefelsäure von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit etwa $^1/_{700}$ von dem Gewicht derselben an schwefels. Strontian gelöst war; von dem geglühten schwefels. Strontian brauchte 1 Th. 6000 bis 6500 Th. Wasser zur Lösung. — Nach Fresenius (1) löst sich 1 Th. reiner frisch gefällter schwefels. Strontian bei 2tägigem Digeriren in der Kälte in 432 Th. verdünnter Salpetersäure (von 4,8 pC. NO_5), in 474 Th. verdünnter Salzsäure (von 8,5 pC. ClH) und in 7843 Th. verdünnter Essigsäure (von 15,6 pC. $C_4H_4O_4$). Strontiansalze.

Liès-Bodart und Jobin (2) haben das Calcium aus Jodcalcium mittelst Natrium reducirt (aus Chlorcalcium läfst sich auch bei sehr hoher Temperatur nicht das Calcium mittelst Natrium reduciren). Natrium wird mit einer äquivalenten Menge wasserfreien Jodcalciums (3) überdeckt in Calcium.

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 220; J. pr. Chem. LXXIV, 251. — (2) Compt. rend. XLVII, 23; Instit. 1858, 231; N. Arch. ph. nat. III, 90; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 20; J. pr. Chem. LXXIV, 438; ausführlicher und abgeändert Ann. ch. phys. [3] LIV, 363; Cimento VIII, 232. Ueber electrolytisch reducirtes Calcium vgl. Jahresber. f. 1854, 321, f. 1855, 320 ff. — (3) Die wässerige Lösung des Jodcalciums (bereitet durch Auflösen von weifsem Marmor in Jodwasserstoffsäure, oder durch Einwirkung von Jod auf in Wasser vertheiltes Schwefelcalcium) wird rasch eingedampft und bei Luftabschlufs geschmolzen; es ist eine blätterige, perlmutterglänzende Masse.

einem eisernen Tiegel, welcher mittelst eines aufgeschraubten Deckels verschlossen wird, allmälig bis zum lebhaften Rothglühen erhitzt und dieses während $1^1/_2$ bis 2 Stunden unterhalten. Nach dem Erkalten findet sich das Calcium oft zu einer einzigen Masse zusammengeflossen im oberen Theile des Tiegels. Es ist weicher als Zink, härter als Zinn, läfst sich hämmern, ergab das spec. Gew. etwa = 1,55; es ist auf frischen Flächen blafsgelb, läuft an der Luft rasch an, zersetzt das Wasser ziemlich lebhaft, brennt an der Luft bei Rothglühhitze unter Funkensprühen und mit gelber Flamme. — Nach Dumas (1) geht die Reduction des Calciums aus dem Jodcalcium durch Natrium nur in geschlossenen Gefäfsen, nicht aber unter gewöhnlichem Druck vor sich.

Kohlens. Kalk. A. Vogel d. j. (2) kam bei Versuchen über die Sättigung des Kalks mit Kohlensäure zu folgenden Resultaten: Aetzkalk nimmt über der einfachen Weingeistlampe geglüht Kohlensäure auf, und zwar etwas mehr als $^1/_2$ Aeq.; die Verwandtschaft zwischen Aetzkalk und Kohlensäure erreicht ihr Maximum beim schwachen Glühen über der Weingeistlampe und ist in diesem Falle 27 mal gröfser, als bei der gewöhnlichen Temperatur und bei 100 bis 210°; Kalkhydrat nimmt in einem 24 mal kürzeren Zeitraume dieselbe Menge Kohlensäure auf, wie Aetzkalk bei gewöhnlicher Temperatur; bei jahrelangem Stehen an der Luft sättigt sich Aetzkalk nahezu vollständig mit Kohlensäure.

G. Rose hat seine Untersuchungen über die heteromorphen Zustände des kohlens. Kalks (3) fortgesetzt; die von ihm in dieser Fortsetzung (4) mitgetheilten For-

(1) Compt. rend. XLVII, 575; Instit. 1858, 344; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CVIII, 128. — (2) N. Jahrb. Pharm. IX, 289; die Resultate auch Instit. 1858, 382. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 878. — (4) Berl. Acad. Ber. 1858, 341; Chem. Centr. 1858, 614; Instit. 1858, 354; ausführlich in d. Abhandl. d. Acad. d. Wissensch. zu Berlin f. 1858, 63.

schungen betreffen das Vorkommen des Arragonits und des Kalkspaths in der organischen Natur (1). Er fand bei der Untersuchung der kalkigen Ablagerungen der Mollusken, dafs der kohlens. Kalk in den Schalen derselben bald aus Arragonit und Kalkspath, bald nur aus Kalkspath, bald nur aus Arragonit besteht. Von den die Schalen der Gattungen Pinna, Perna und Inoceramus bildenden zwei Lagen besteht die äufsere Faserlage aus Kalkspath, die innere Perlmutterlage aus Arragonit; auch bei Unio und Anodonta, wo die beiden Lagen gleichfalls vorkommen aber die äufsere viel dünner ist, besteht die Perlmutterlage aus Arragonit. Ganz aus Kalkspath bestehen die Schalen der Gattung Ostrea, wohl auch die von Pecten und Spondylus. Ganz aus Arragonit hingegen bestehen die Schalen sämmtlicher Gastropoden (die Schalen der Eier derselben hingegen aus Kalkspath) und vieler Bivalven. Schale, Stacheln, Stiel und Krone der fossilen Crinoïden bestehen gewöhnlich aus sehr vollkommen spaltbarem Kalkspath; jeder Stachel besteht aus einem Kalkspathindividuum, dessen Hauptaxe mit der Axe des Stachels zusammenfällt, wie dies auch schon von Haidinger für die lebenden Echiniten nachgewiesen war. — Rose bespricht weiter das Vorkommen von kohlens. Kalk in der Arragonitform in dem trüben Harn von Kaninchen und wohl auch anderen kräuterfressenden Thieren, und die Ausscheidung des kohlens. Kalks in derselben Form in der milchigen Flüssigkeit der Intervertebrallöcher und im Schädelgrunde des Frosches, in dem Vorhof des Gehör-Labyrinthes von Protopterus amphibius, in den Halssäcken von Platydactylus guttatus, u. a.

Kohlens. Kalk.

Nach einem in England patentirten Verfahren von Petitjean (2) soll sich Magnesium darstellen lassen durch Einwirkung eines Kohlenwasserstoffs auf das Schwefelmag-

Magnesium.

(1) Vgl. Leydolt's Untersuchungen Jahresber. f. 1856, 882. — (2) Aus dem London Journal of Arts, Mai 1858, 282 in Dingl. pol. J. CXLVIII, 371.

nesium (dargestellt aus Magnesia durch Glühen in einem Strom von Schwefelkohlenstoffdampf) bei erhöhter Temperatur, oder durch Schmelzen des Schwefelmagnesiums mit Eisenfeile. — Ueber die Stellung des Magnesiums in der electrochemischen Reihe hat J. Regnauld (1) einige Versuche ausgeführt.

Magnesiasalze.

T. S. Hunt (2) hebt, an Bineau's Bemerkungen (3) über das Verhalten von kohlens. Magnesia zu Kalksalzen anknüpfend, hervor, dafs eine Lösung von zweifach-kohlens. Magnesia kohlens. Kalk aus einer Chlorcalciumlösung fällt, und basische kohlens. Magnesia kohlens. Kalk aus der Lösung desselben in Kohlensäure niederschlägt. Bei Zusatz von zweifach-kohlens. Natron zu einer etwas verdünnten Lösung, welche Chlorcalcium und Chlormagnesium enthält, wird aller Kalk als fast reines kohlens. Salz gefällt, während die Magnesia gelöst bleibt. Wird eine Lösung von zweifach-kohlens. Kalk mit überschüssiger schwefels. Magnesia bei 15 bis 40° eingedampft, so scheidet sich aller Kalk als schwefels. Salz aus und zweifach-kohlens. Magnesia bleibt zunächst gelöst.

Nach H. Schiff (4) löst heifse concentrirte Schwefelsäure ziemlich viel entwässerte schwefels. Magnesia; die bei vollständiger Sättigung syrupdicke Flüssigkeit scheidet bei dem Erkalten glänzende, verschoben-sechsseitige Tafeln von saurer schwefels. Magnesia MgO, HO, 2 SO_3 aus, welche mit Begierde Wasser anziehen und dadurch zersetzt werden. Auch in Salzsäure und Salpetersäure löst sich die entwässerte schwefels. Magnesia ziemlich reichlich; doch konnte aus keiner dieser Lösungen das saure Salz erhalten werden.

(1) Compt. rend. XLVI, 852; J. pharm. [3] XXXIII, 324; N. Arch. ph. nat. II, 160. — (2) Sill. Am. J. [2] XXVI, 109; Chem. Gaz. 1858, 320. — (3) Jahresber. f. 1857, 86. — (4) Ann. Ch. Pharm. CVI, 115; J. pr. Chem. LXXIV, 75; Chem. Centr. 1858, 528.

Cerverbindungen.

Bunsen (1) hat Mittheilungen gemacht über die Darstellung reiner Cerverbindungen und über die Oxyde des Cers. Er vermuthete, dafs das Ceroxydul wie das Manganoxydul (2) bei dem Glühen mit Magnesia o. a. zu Ceroxyd werde und in dieser Weise die Bereitung oxydulfreier Ceroxydlösungen und ein Weg zur Darstellung reiner Cerverbindungen ermöglicht sein könne; diese Vermuthung fand sich bestätigt. — Zur Darstellung solcher Verbindungen wird, nach Versuchen von Vogler, fein zerriebenes Ceritpulver mit concentrirter Schwefelsäure zu einem consistenten Brei angerührt und erwärmt, und das nach vollendeter, unter bedeutendem Aufschwellen stattfindender Einwirkung resultirende graue Pulver in einem hessischen Tiegel erhitzt, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser eine eisenfreie Lösung giebt. Das nun roth und sandig gewordene Pulver wird zuerst mit Wasser und dann unter Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen; aus der Lösung wird etwa noch darin enthaltenes Eisen durch vorsichtige Neutralisation mit kohlens. Natron ausgefällt, und das Filtrat von Kupfer, Wismuth und Molybdän mittelst Schwefelwasserstoffs befreit. Die so erhaltene Flüssigkeit (*A*; die aufser den Oxyden der Cermetalle nur noch etwas Phosphorsäure, Kalk, Yttererde und Magnesia enthält) wird mit einem dem des angewendeten Cerits gleichen Gewicht eisenfreien Bittersalzes vermischt, zum Sieden erhitzt und mit kohlens. Natron gefällt; bei 2- bis 3stündigem schwachem Glühen des so erhaltenen, durch Decantiren ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages wird alles darin enthaltene kohlens. Ceroxydul zu Ceroxyd, das sich mit den anderen Oxyden vollständig und leicht in warmer concentrirter Salpetersäure zu tief-braunrother Flüssigkeit löst. Letztere (*B*) enthält neben einer kleinen Menge salpeters. Yttererde ein Doppel-

(1) Ann. Ch. Pharm. CV, 40, 45; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 200; Chem. Centr. 1858, 282; Ann. ch. phys. [3] LII, 498; Chem. Gaz. 1858, 221. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 626.

Cerverbindungen. salz von salpeters. Ceroxyd und Didymoxyd mit salpeters. Lanthanerde und Magnesia, das in intensiv-morgenrothen rhomboëdrischen Krystallen (R . 0R; R : R in den Endkanten = 84° etwa; sie lassen sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren) anschiefst. Die dieses Doppelsalz noch enthaltende Flüssigkeit wird nach dem Verdünnen mit Wasser weder in der Kälte noch bei dem Kochen gefällt; die nach dem Auskrystallisiren des rhomboëdrischen Doppelsalzes bis zur Bildung von blätterigen helleren (Magnesia, Lanthan und wenig Ceroxyd enthaltenden) Krystallen bleibende Mutterlauge läfst, nach dem Verdünnen zum Kochen erhitzt, ein reines basisches Cersalz fallen. Zur Ausscheidung des Cers aus der Lösung *B* wird diese mit viel Wasser verdünnt zum Kochen erhitzt und mit etwas Schwefelsäure, so lange der entstehende Niederschlag zunimmt, versetzt; es scheidet sich reines basisches, Schwefelsäure und Salpetersäure enthaltendes Ceroxydsalz als gelblichweifse flockige, durch Decantiren mit heifsem, etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser leicht auszuwaschende Masse ab (1); letztere löst sich leicht in concentrirterer Säure zu gelber Flüssigkeit, aus welcher nach der Reduction mittelst schwefliger Säure Oxalsäure reines oxals. Ceroxydul fällt. — Nach Versuchen von Jegel kann das Verfahren in der Art vereinfacht werden, dafs man die aus Cerit und Schwefelsäure erhaltene, nicht bis zum Rothwerden erhitzte Masse auszieht, die eisenhaltige, mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit nach Zusatz einer erheblichen Menge

(1) Die davon getrennte Flüssigkeit zeigt gewöhnlich, durch den Gehalt an einer höheren Oxydationsstufe des Didyms, tief-röthlichviolette Färbung, die durch reducirende Substanzen sofort zum Verschwinden gebracht wird; das darin enthaltene Cer kann durch abermalige, der oben angegebenen gleiche, Behandlung gewonnen werden; die dann noch bleibende, hauptsächlich Lanthan, Didym und Magnesia enthaltende salpeters. Lösung giebt ein in grofsen Krystallen anschiefsendes Doppelsalz dieser Basen.

Salzsäure mit Oxalsäure fällt, den entstehenden käsigen, schnell körnig werdenden eisenfreien Niederschlag mit dem halben Gewicht reiner Magnesia alba nafs zu consistentem Brei zusammenreibt und diesen nach dem Trocknen einige Zeit unter stetem Umrühren bei kaum beginnender Glühhitze erhält; es entsteht ein, alles Cer als Oxyd enthaltendes zimmtbraunes Pulver, mit dessen rother Lösung in heifser Salpetersäure dann wie oben mit der Flüssigkeit *B* verfahren wird. Für die Darstellung von schwefelsäurefreiem, salpetersäurehaltigem Ceroxyd genügt es, die rothe Lösung bis zu Syrupconsistenz eingedampft in einen grofsen Ueberschufs etwas salpetersäurehaltigen kochenden Wassers zu giefsen, und das sich ausscheidende basisch-salpeters. Ceroxyd mit eben solchem Wasser durch Decantiren auszuwaschen; in reinem Wasser ist dieses Ceroxydsalz ziemlich löslich; durch Trocknen verliert es wie durch Glühen seine Löslichkeit in Säuren. Cerverbindungen.

Das reine oxals. Ceroxydul hinterläfst bei dem Glühen an der Luft ein Oxyduloxyd, welches weifs ist, mit einem nur bei Tageslicht erkennbaren Stich ins Citrongelbe, bei dem Erhitzen sich vorübergehend orangeroth färbt. Dieses Oxyduloxyd wird durch kochende concentrirte Schwefelsäure zu einem orangerothen Salze gelöst, das bei dem Erkalten hellgelb wird und sich in Wasser mit gelber Farbe löst; durch Salzsäure und Salpetersäure wird es selbst bei dem Kochen nur wenig angegriffen; in Wasserstoff geglüht färbt es sich, ohne bemerkbare Gewichtsabnahme, dauernd olivengrün; in einer Mischung von Jodkalium und Salzsäure löst es sich unter Ausscheidung von Jod. Die auf letzteres Verhalten gegründeten Analysen ergaben für dieses Oxyduloxyd die Zusammensetzung Ce_6O_4; die damit in Zusammenhang vorgenommenen Analysen des reinen schwefels. und oxals. Ceroxyduls ergaben für das Cer das Atomgewicht 46,0 bis 46,1.

Bunsen bemerkt bei der Beschreibung des S. 129 f. erwähnten Doppelsalzes von salpeters. Ceroxyd und Didym-

Cerverbindungen. oxyd mit salpeters. Lanthanerde und Magnesia, dafs das Ceroxyd mit mehreren Basen RO intensiv roth gefärbte salpeters. Doppelsalze bildet. M. Holzmann (1) hat einige solche Salze untersucht. Für die Darstellung derselben ging er aus vom Ceroxyduloxydhydrat, dargestellt durch Digeriren des basisch-schwefels. Ceroxyds (2) mit Aetzkali (bei dem Auswaschen durch Decantiren ist zuletzt das noch zurückgehaltene Kali durch Essigsäure zu neutralisiren); dieses Oxyduloxydhydrat löst sich in concentrirten Säuren ziemlich leicht (beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung). — Eine Mischung gleicher Theile einer concentrirten Lösung von salpeters. Ceroxyduloxyd und einer fast gesättigten Lösung von salpeters. Kali giebt bei dem Stehen über Chlorcalcium und Aetzkalk gelbrothe Krystalle, die von dem gleichzeitig anschiefsenden salpeters. Kali getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt werden; das Doppelsalz bildet dann morgenrothe sechsseitige Säulen, die an der Luft rasch verwittern, in Wasser leicht löslich sind, und für welche Holzmann nach seinen analytischen

(1) J. pr. Chem. LXXV, 321; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 257; Rép. chim. pure I, 241. Ueber die Salze des Cers haben auch Damour u. H. Sainte-Claire Deville Untersuchungen begonnen, die noch nicht veröffentlicht sind; einige Angaben über die Krystallform und die optischen Eigenschaften von ihnen dargestellter Salze theilt Descloizeaux (Instit. 1858, 112) mit. — (2) Zur Darstellung des basisch-schwefels. Ceroxyds löst Holzmann das durch Rösten des Gemenges von oxals. Ceroxydul u. a. mit Magnesia alba, bis sich eine Probe desselben vollständig in concentrirter Salpetersäure löst, erhaltene zimmtbraune Pulver in siedender Salpetersäure, erwärmt die Lösung bis zum Verjagen fast aller freien Säure, reibt von der beim Erkalten sich bildenden Krystallmasse 100 Grm. mit 100 CC. kalten Wassers zusammen, und setzt die schnell filtrirte Lösung zu 2 Liter siedenden Wassers, dem 12 CC. Schwefelsäurehydrat beigemischt sind; das sich ausscheidende basisch-schwefels. Ceroxyd wird mit ebenso angesäuertem Wasser durch Decantiren ausgewaschen. Wird die obige salpeters. Lösung in ebenso mit Schwefelsäure versetztes aber kaltes Wasser eingetragen, so tritt keine Fällung ein, auch nicht bei nachherigem Kochen der Flüssigkeit.

Cerverbindungen.

Bestimmungen die Formel 2 KO, CeO, 3 NO_5 + Ce_2O_3, 3 NO_5 + 3 HO ableitet. Aus einer Mischung der Lösungen von salpeters. Ceroxyduloxyd und chroms. Kali krystallisirte über Chlorcalcium und Aetzkalk ein dunkelgelbrothes, leichtlösliches, schnell verwitterndes Salz, welches auch Salpetersäure, Kali und Cer als Oxyduloxyd enthielt. — Das S. 129 f. erwähnte rhomboëdrische Doppelsalz ist gereinigt nach Holzmann 2 MgO, CeO, 3 NO_5 + Ce_2O_3, 3 NO_5 + 16 HO; für ein aus der Mischung der salpeters. Lösungen von Ceroxyduloxyd und Zinkoxyd krystallisirendes Doppelsalz von denselben Eigenschaften, nur etwas dunklerer gelbrother Farbe, giebt er die Formel 2 ZnO, CeO, 3 NO_5 + Ce_2O_3, 3 NO_5 + 18 HO; für ein aus der Mischung concentrirter Lösungen von salpeters. Ceroxyduloxyd und salpeters. Nickeloxydul nach gleichen Theilen derselben beim Stehen über Chlorcalcium und Aetzkalk in grünen rhomboëdrischen Krystallen (1) sich abscheidendes Doppelsalz giebt er die Formel 2 NiO, CeO, 3 NO_5 + Ce_2O_3, 3 NO_5 + NiO, HO + 24 HO (auch ein ähnlich, wie die vorhergehenden Verbindungen, zusammengesetztes Nickeldoppelsalz wurde manchmal in braunen Krystallen erhalten). Salpeters. Ceroxyduloxyd giebt mit salpeters. Natron ein sehr leicht (schon beim Zerfließen an der Luft) zersetzbares Doppelsalz; mit den salpeters. Salzen von Kalk und Baryt, Eisen- und Chromoxyd, Kobalt- und Manganoxydul, Blei- und Kupferoxyd wurden keine Doppelsalze erhalten.

Jods. Ceroxydul wird bei Zusatz von salpeters. Ceroxydul zu überschüssiger wässeriger Jodsäure als weißes unkrystallinisches Pulver gefällt, das in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich ist, in concentrirten und verdünn-

(1) Carius (J. pr. Chem. LXXV, 352) bestimmte an den rhomboëdrischen Krystallen die Flächen R . — 2 R . 0 R und die Neigungen R : R in den Endkanten = 110°46′, — 2 R : — 2 R daselbst = 82°43′, R : 0 R = 139°1′.

ten Säuren sich sehr leicht löst, bei 110° getrocknet die schon von Rammelsberg (1) dafür angegebene Zusammensetzung CeO, JO_5 + HO hat, und bei dem Glühen Ceroxyduloxyd hinterläfst, das auch nach längerem starkem Glühen nicht ganz frei von Jod ist.

Lanthanverbindungen. In der Flüssigkeit, welche bei der Fällung des basisch-schwefels. Ceroxyds (vgl. S. 132) bleibt, ist Lanthan und Didym enthalten. Diese Flüssigkeit wird nach Holzmann zum Zweck der Darstellung reiner Lanthanverbindungen eingedampft (wobei sich noch viel Cer als basisches Salz abscheidet) und bis zum Verjagen des gröfsten Theils der freien Säure erhitzt; die Lösung der sich ausscheidenden schwefels. Salze in mit etwas Salpetersäure versetztem Wasser sowie der Mutterlauge von denselben wird mit Oxalsäure gefällt, der Niederschlag mit derselben Gewichtsmenge Magnesia alba gemengt längere Zeit zum schwachen Rothglühen erhitzt, die entstehende dunkelbraune Oxydmasse mit kleinen Mengen verdünnter Salpetersäure digerirt, wobei sich fast nur Lanthan, Didym und Magnesia lösen, das Filtrat zur Abscheidung der letzten Spuren von Cer längere Zeit mit Magnesit gekocht und die Flüssigkeit wieder mit Oxalsäure gefällt; der getrocknete und geglühte Niederschlag wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit schwefels. Kali gefällt, das ausgeschiedene Doppelsalz mit verdünntem kohlens. Natron digerirt, die sich bildenden kohlens. Salze mit siedendem Wasser ausgewaschen und in warmer verdünnter Schwefelsäure gelöst; nach dem Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure wird die schwefels. Lanthanerde von dem schwefels. Didymoxyd durch Auflösen in ganz kaltem Wasser, Erwärmen bis gegen 35° und Wiederholen dieses Verfahrens mit der dann sich ausscheidenden schwefels. Lanthanerde befreit (2). — Nach

(1) Pogg. Ann. XLIV, 557; Berzelius' Jahresber. XIX, 239. — (2) Bezüglich der Einzelnheiten, welche Holzmann für die Anwendung dieses von Mosander und Marignac (Jahresber. f. 1849, 268) bereits angewendeten Verfahrens bemerkt, verweisen wir auf die Abhandlung.

Holzmann's Bestimmungen des Gehalts des schwefels. Salzes an Basis und Säure ist das Atomgewicht des Lanthans = 46,1 bis 46,6, im Mittel = 46,4, nach den mit dem jods. Salz (1) ausgeführten Bestimmungen = 46,2 bis 46,6, im Mittel auch = 46,4. — Eine Lösung äquivalenter Mengen von Lanthanerde und Magnesia in (nicht überschüssiger) verdünnter Salpetersäure giebt in der Kälte über Schwefelsäure nach längerer Zeit weifse, in Wasser leicht lösliche, nicht ohne Zersetzung zu entwässernde Krystalle von der Zusammensetzung MgO, LaO, 2 NO_5 + 8 HO; nach Carius (2) krystallisirt auch dieses Doppelsalz rhomboëdrisch.

Ueber die Aluminiumfabrikation, ihre Entwicklung und ihren jetzigen Standpunkt, haben F. Boudet (3), Aluminium.

(1) Jods. Lanthanerde wird durch Zusatz des schwefels. Salzes zu wässeriger Jodsäure als ein nicht krystallinisches Pulver gefällt; beim Abdampfen der Lösung in heifsem Wasser setzt sie sich in weifsen krystallinischen Schuppen ab; sie ist LaO, JO_5 + HO, das Wasser entweicht über 110°. — (2) J. pr. Chem. LXXV, 354; er fand R : R in den Endkanten = 109°36'. Dasselbe Doppelsalz hatten bei noch nicht veröffentlichten Untersuchungen über die Lanthanverbindungen auch Damour und H. Sainte-Claire Deville erhalten, wie aus einer Mittheilung von Descloizeaux (Instit. 1858, 111) hervorgeht, worin über die krystallographischen und optischen Eigenschaften mehrerer von jenen Forschern dargestellter Lanthansalze kurze Angaben gemacht werden. Wir heben folgende hervor. Der Rhomboëder-Endkantenwinkel der salpeters. Lanthanerde-Magnesia wird hier = 109°7' angegeben; damit isomorph ist ein Lanthanerde und Manganoxydul und ein Lanthanerde und Zinkoxyd enthaltendes salpeters. Doppelsalz. Es giebt ein rhombisch (∞P : ∞P = 98°44') und ein monoklinometrisch (∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 82°48'; 0P : ∞P = 106°; 0P : ∞P∞ = 113°; Spaltbarkeit parallel 0P) krystallisirendes salpeters. Lanthanerde-Ammoniak, und ein mit dem letzteren isomorphes salpeters. Ceroxydul-Ammoniak (∞P : ∞P = 82°50'; 0P : ∞P = 105°40'; 0P : ∞P∞ = 113°). Essigs. und salpeters. Lanthanerde krystallisiren triklinometrisch. Die Krystalle des schwefels. Lanthanoxyds, welche Marignac (Jahresber. f. 1855, 348) als rhombische, hexagonalen Formen nur ähnliche Gestalten betrachtete, sind nach Descloizeaux wirklich hexagonal. — (3) J. pharm. [3] XXXIII, 189.

Aluminium. Schrötter (1) und Hirzel (2) Mittheilungen gemacht. Ueber den Antheil an einigen die Aluminiumfabrikation fördernden Einrichtungen haben zwischen H. Sainte-Claire Deville (3) und C. u. A. Tissier (4) Erörterungen stattgefunden. — Nach Petitjean (5) läfst sich in ganz entsprechender Weise, wie S. 127 bei Magnesium angegeben, Schwefelaluminium und aus diesem Aluminium darstellen. Nach einem für J. H. Johnson (6) patentirten Verfahren soll die Reduction des Schwefelaluminiums auch gelingen, wenn man es mit wasserfreier schwefels. Thonerde nach solchem Verhältnifs, dafs gerade aller vorhandene Schwefel mit dem Sauerstoff schweflige Säure bilden kann, in einer nicht oxydirend wirkenden Atmosphäre stark erhitze; oder auch durch Einwirkung von Wasserstoffgas, oder einem Gemenge von Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas, bei Rothglühhitze. Corbelli (7) liefs sich in England das Verfahren patentiren, 100 Th. Thon mit dem 6 fachen Gewicht Vitriolöl oder concentrirter Salzsäure zu behandeln, die Mischung zuletzt auf 450 bis 500° zu erhitzen, und die so erhaltene Masse mit 200 Th. entwässertem gepulvertem Blutlaugensalz und 150 Th. Kochsalz gemischt zum Weifsglühen zu erhitzen, wo sich das reducirte Aluminium am Boden des Tiegels ansammle. — A. Burg (8) fand die Festigkeit des Aluminiums nahe gleich der des Kupfers, die der s. g. Aluminiumbronze

(1) Wien. Acad. Ber. XXVIII, 171; J. pr. Chem. LXXIII, 499. — (2) Programm der Steinhaus'schen Handels-Lehranstalt zu Leipzig, 1858; theilweise Zeitschr. Pharm. 1858, 145, 177. — (3) Ann. ch. phys. [3] LIII, 504; J. pharm. [3] XXXIV, 142. — (4) Ann. ch. phys. [3] LIV, 229. — (5) In der S. 127 angegebenen Abhandlung. — (6) Aus d. London Journ. of Arts, December 1858, 358 in Dingl. pol. J. CLI, 317; aus d. Polytechn. Centralbl. 1859, 281 in Chem. Centr. 1859, 191. — (7) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, October 1858, 300 in Dingl. pol. J. CLI, 318; die Redaction der letzteren Zeitschrift betrachtet es als wahrscheinlich, dafs hier eine Legirung von Aluminium und Eisen entstehe. — (8) Aus d. Mitth. d. niederösterr. Gewerbever. 1858, 580 in Dingl. pol. J. CLI, 286; Chem. Centr. 1859, 208.

(90 pC. Kupfer und 10 pC. Aluminium enthaltend) nahe gleich der von stahlartigem Eisen. Aluminium.

C. Tissier (1) glaubt nach einem Versuche, wo die Menge Thonerde bestimmt wurde, welche sich aus einem bekannten Gewicht sehr reinen Aluminiums bildete, dafs das Atomgewicht Al kleiner sein müsse als 14 (welche Zahl er für das im Allgemeinen angenommene Atomgewicht des Aluminiums zu halten scheint), und wahrscheinlich = 13,75 sei.

Hirzel (2) hat die Legirungen des Aluminiums, namentlich mit Silber, mit Kupfer und mit Zinn, untersucht und widerspricht mehreren früher in dieser Beziehung gemachten Angaben (3). Die Legirungen wurden durch Zusammenschmelzen von Pariser Aluminium, welches frei von Kupfer war und nur geringe Mengen von Eisen und etwas Silicium enthielt (4), mit dem andern Metall nach verschiedenen Aequivalentverhältnissen dargestellt. Die Legirung Al_2Ag fand er sehr porös, silberweifs, an der Luft bald grau anlaufend, von 6,733 spec. Gew.; AlAg war auch silberweifs, wenig porös, an der Luft gleichfalls rasch anlaufend, von 8,744 spec. Gew.; $AlAg_2$ war rein silberweifs, sehr hämmerbar und geschmeidig, aber auch sich an der Luft nicht haltend, von 9,376 spec. Gew. — Kupferlegirungen bereitete Hirzel in grofser Menge. Die meisten derselben fand er wegen ihrer grofsen Sprödigkeit und leichten Oxydirbarkeit keiner Verwendung fähig. Nur die Legirungen, welche 6 bis 10 pC. Aluminium enthalten, versprechen werthvoll zu werden, da sie fest, geschmeidig und haltbar an der Luft, auch von ausgezeichneter Goldfarbe sind. Legirungen von viel Aluminium mit wenig Kupfer sind nicht geschmeidig und bläulich-weifs oder grauweifs; bei einem Gehalt an 60 bis

(1) Compt. rend. XLVI, 1105; J. pr. Chem. LXXIV, 437. — (2) In der S. 136 angef. Abhandl. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 342 f. — (4) Das spec. Gew. dieses (etwas gehämmerten) Aluminiums wurde = 2,75 bei 4°,5 gefunden. Die weiter folgenden spec. Gewichte der Legirungen sind bei 5 bis 10° bestimmt.

Aluminium.

70 pC. Aluminium zeigen sie die gröfste Sprödigkeit, sind sie glashart und ausgezeichnet krystallinisch; die Legirung mit 50 pC. Aluminium ist ganz mürbe; sinkt der Aluminiumgehalt unter 30 pC., so nimmt die Härte wieder zu. Hirzel bestimmte die spec. Gewichte für die Legirungen von den Aequivalentverhältnissen:

$Al_{44}Cu$	2,764	$Al_{11}Cu_3$	3,579	Al_9Cu_4	4,148	$AlCu_2$	6,946	$AlCu_5$	7,727
Al_6Cu	3,206	Al_7Cu_2	3,724	Al_2Cu	4,355	$AlCu_3$	7,204	$AlCu_6$	7,751
Al_5Cu	3,316	Al_3Cu	3,972	$AlCu$	5,731	$AlCu_4$	7,534	Al_2Cu_{13}	7,884

Von den Legirungen mit Zinn sind diejenigen, welche mehr als 30 pC. Aluminium enthalten, silberweifs, aber porös und brüchig; eine 19 und namentlich eine 7 pC. Aluminium enthaltende Legirung ist hingegen bei schöner weifser Farbe geschmeidig. Das spec. Gew. der nach verschiedenen Aequivalentverhältnissen dargestellten Legirungen wurde gefunden:

Al_6Sn	3,583	Al_4Sn	4,025	Al_2Sn	4,744	$AlSn_2$	6,264
Al_5Sn	3,791	Al_3Sn	4,276	$AlSn$	5,454	$AlSn_3$	6,586

Es bestätigte sich, dafs das Aluminium sich nicht mit Blei vereinigen läfst. Gleiche Aequivalente Aluminium und Zink vereinigten sich, unter einer Decke von Chlorkalium und Chlornatrium zusammengeschmolzen, unter lebhafter Feuererscheinung zu einer silberweifsen, aufserordentlich spröden, krystallinischen Legirung von 4,532 spec. Gew.

Hirzel hat auch über das Verhalten des Aluminiums zu Salzen u. a. Mittheilungen gemacht. Wir heben hier nur hervor, dafs er darauf, dafs das Aluminium aus einer schwach sauren Lösung von salpeters. Kupferoxyd kein Kupfer fälle, aber aus einer schwach sauren verdünnten Lösung von salpeters. Silberoxyd in der Siedehitze alles Silber in krystallinischen Blättern niederschlägt, ein Verfahren zur Darstellung von reinem Silber gründete (1). C. R. König (2)

(1) Hirzel beschrieb und empfahl dieses Verfahren speciell noch Dingl. pol. J. CXLVII, 314; Zeitschr. Pharm. 1858, 38. — (2) Dingl. pol. J. CXLVIII, 55.

bemerkt hiergegen, dafs Aluminium bei andauernder Einwirkung auf salpeters. Kupferlösung, selbst in der Kälte, allmälig Kupfer ausscheidet, und erörtert, dafs das vorgeschlagene Verfahren zur Darstellung von reinem Silber überhaupt nicht zu empfehlen ist. — Kalilauge als ein Mittel, angelaufene Gegenstände aus Aluminium weifs zu beizen, wurde von Macadam (1) empfohlen.

R. Weber (2) hat die Verbindungen von Chloraluminium mit den Chloriden des Schwefels, Selens und Tellurs untersucht. Farbloses Chloraluminium (3) färbt sich, wenn mit Chlorschwefel S_2Cl befeuchtet, gelb und wird bei gelindem Erwärmen zu einer dunkelrothen dickflüssigen Masse, deren rothe Färbung (in einer geschlossenen Röhre) nach einigen Tagen wieder in bräunlichgelb übergeht, aber durch Erwärmen wieder hervorgerufen werden kann; schwefelhaltiges Schwefelchlorür röthet Chloraluminium sofort und bleibend. Wird ein Gemisch von Chloraluminium und reinem Chlorschwefel S_2Cl durch Erwärmen zu der rothen Masse umgewandelt und über diese bei etwas erhöhter Temperatur ein Strom von trockenem Chlorgas geleitet, so wird unter Verdampfen von Chlorschwefel die Masse heller und zuletzt zu einer gelblichen öligen Flüssigkeit, welche krystallinisch erstarrt; diese Substanz ist eine Verbindung $Al_2Cl_3 + SCl_2$, läfst sich in einer geschlossenen gebogenen Glasröhre destilliren, zersetzt sich mit Wasser unter starker Erhitzung, Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Thonerde, Salzsäure, Schwefelsäure und unterschwefliger Säure; in Berührung mit Schwefel wird diese Verbindung, namentlich bei gelindem Erwärmen, tief roth und zerfliefst sie, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorschwefel. — Chlorselen $SeCl_2$ vereinigt sich bei schwachem Erwärmen mit Chloraluminium in einer geschlossenen Glasröhre mit diesem zu einer leicht Chloraluminium.

(1) Instit. 1858, 396; vgl. Jahresber. f. 1855, 358. — (2) Pogg. Ann. CIV, 421; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 730. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 158.

(bei 100°) schmelzenden, bei oder nach dem Erkalten erstarrenden Verbindung $Al_2Cl_3 + SeCl_2$, welche bei dem Erhitzen dunkler gefärbt wird, sich in der Röhre unzersetzt destilliren läfst, in Wasser sich unter Erwärmung und Ausscheidung einer Spur Selen löst. Auch das Chlortellur $TeCl_2$ bildet mit Chloraluminium eine analog zusammengesetzte, gelblichweifse, leicht schmelzbare Verbindung, welche aber nicht ohne theilweise Zersetzung zum Sieden erhitzt werden kann.

Silicium. Kieselsäure.

Nach Langlois (1) scheidet sich bei der Einwirkung von Chlorsiliciumdampf auf feuchte Luft Kieselsäurehydrat in Form eines dem Hydrophan ähnlichen Aggregates aus, welches getrocknet undurchsichtig, im feuchten Zustand durchsichtig und Glasstückchen ähnlich ist; die lufttrockene Masse ergab die Zusammensetzung $3\,SiO_3, 2\,HO$.

Silicate.

Bolley (2) machte Mittheilungen über ein Verhältnifs, unter welchem die im Allgemeinen als unlöslich betrachteten Silicate der alkalischen Erden ziemlich leicht löslich sind. Wird zu Kalkwasser oder einer etwas verdünnten Lösung eines Kalksalzes eine Auflösung von Wasserglas gesetzt, so erfolgt eine Fällung, die aber wieder gänzlich verschwindet, wenn die Wasserglaslösung im Ueberschufs zugefügt wird. Dasselbe findet statt mit Magnesia- und Barytsalzen. In der Absicht, ein hier zu vermuthendes Doppelsalz von kiesels. Alkali und kiesels. Erde darzustellen, wurde Kalkwasser mit verdünnter Natronwasserglaslösung nur bis zur theilweisen Wiederauflösung des zuerst entstandenen Niederschlags versetzt und die decantirte klare Flüssigkeit im leeren Raum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht (bei dem Abdampfen trat Zersetzung unter Ausscheidung von Häuten und Flocken ein); es blieb ein amorpher, opalartiger, ziemlich durchsichtiger Rückstand, welcher zu einem klaren Glase schmelzbar war, fein zerrieben

(1) Ann. ch. phys. [3] LII, 331. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVI, 228; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 248; Chem. Gaz. 1858, 347.

sich, obwohl schwierig, in Salzsäure löste, bei längerem Kochen an Wasser etwas Alkali, aber erst nach sehr langem Kochen etwas Kalk und Kieselsäure an dasselbe abgab; eine constante Zusammensetzung wurde für solchen Rückstand nicht gefunden. Silicate.

H. Eichhorn (1) hat Versuche über die Einwirkung verdünnter Salzlösungen auf einige Zeolithe, namentlich auf Chabasit und Natrolith, angestellt. Bei längerem Zusammenstehen von fein gepulvertem Chabasit mit verdünnter Lösung von Chlornatrium, Chlorammonium, kohlens. Natron oder kohlens. Ammoniak wurde der Kalkgehalt des Minerals, doch stets nur theilweise, durch Natron oder Ammoniak ersetzt; zugleich zeigte sich die Menge des chemisch gebundenen Wassers in dem Mineral verringert. Bei der Einwirkung von Chlorcalciumlösung auf Natrolith fand eine Ersetzung des Natrongehalts des Minerals durch Kalk nicht statt. Bezüglich der Versuche über die Einwirkung von Salzlösungen auf Chabasit, in welchem der Kalk in der angegebenen Weise theilweise durch Natron oder Ammoniak ersetzt war, und bezüglich der Frage, ob in solchen wasserhaltigen Doppelsilicaten, wie die Zeolithe sind, sich die Basen RO in einer bestimmten Reihenfolge ersetzen, verweisen wir auf die Abhandlung.

Damour (2) hat seine Untersuchungen über die Veränderungen des Wassergehaltes der Zeolithe beim Erwärmen und an feuchter Luft, deren Resultate schon im vorhergehenden Jahresbericht S. 163 besprochen wurden, jetzt ausführlich mitgetheilt.

C. W. Bingley (3) machte Mittheilungen über die Umwandlungen, welche Glas, das sehr lange Zeit im Wasser eines See's bei Walton-Hall in der Nähe von Wakefield gelegen, zeigte. Das Glas war oberflächlich zu einer perl- Glas.

(1) Pogg. Ann. CV, 126. — (2) Ann. ch. phys. [3] LIII, 438. — (3) Instit. 1858, 396; vgl. Jahresber. f. 1856, 855 f.

mutterartig irisirenden, aus kleinen Schuppen bestehenden Masse geworden, welche Kieselsäure, Kalk und etwas Eisen, aber keine Alkalien mehr enthielt.

Siliciumwasserstoff. Bei den früheren Untersuchungen über das Siliciumwasserstoffgas (1) war dasselbe auf rein chemischem Wege nur in geringer Menge, mit weit überschüssigem Wasserstoffgas gemischt, erhalten worden. Wöhler (2) theilt nun über die Darstellung eines an jener Verbindung reicheren Gases, nach Versuchen welche er mit C. A. Martius gemeinsam anstellte, Folgendes mit. Ein solches Gas entwickelt sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Siliciummagnesium. Zur Darstellung des letzteren mengt man 40 Th. geschmolzenes Chlormagnesium, 35 Th. scharf getrocknetes Fluorsiliciumnatrium und 10 Th. geschmolzenes Chlornatrium (3) durch Zusammenreiben in einer heifsen Reibschale, und mit diesem Gemenge noch 20 Th. fein zerschnittenes Natrium durch Schütteln in einem verschlossenen Glase, schüttet dieses Gemenge auf einmal in einen zum vollen Glühen erhitzten hessischen Tiegel, bedeckt letzteren und verstärkt das Feuer noch etwas, nimmt den Tiegel nach beendeter (an dem prasselnden Geräusch und der sich zeigenden Natriumflamme erkennbarer) Reaction aus dem Feuer, zerschlägt ihn nach dem Erkalten und sammelt die geschmolzene grauschwarze, mit metallglänzenden dunkeleisenschwarzen Blättchen und Kügelchen (4)

(1) Jahresber. f. 1857, 166 ff. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVII, 112; J. pr. Chem. LXXV, 356; Chem. Centr. 1858, 548; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 565; Ann. ch. phys. [3] LIV, 218; Instit. 1858, 304. — (3) Statt des Fluorsiliciumnatriums zeigte sich auch ein Gemenge von Kryolith und Wasserglas, statt des Chlormagnesiums geschmolzenes Chlormagnesiumnatrium (bereitet durch Auflösen von Magnesia alba in Salzsäure, Zusatz von 1/4 Chlornatrium, Abdampfen, vollständiges Austrocknen und Schmelzen) anwendbar. — (4) Es gelang nur unvollkommen, diese in die Schlacke eingeschmolzenen, bei der Einwirkung von Salzsäure Siliciumwasserstoff bildenden Theilchen und Kügelchen durch Zusammenschmelzen zu vereinigen; sie scheinen Gemenge von dreierlei Substanzen zu sein: freiem Silicium, einem mit Chlorammo-

erfüllte Masse. Letztere wird in eine zweihalsige Flasche, welche einerseits mit einem kurzen weiten Ableitungsrohr, andererseits mit einem bis zum Boden reichenden längeren Trichter versehen ist, gebracht, diese ganz mit Wasser gefüllt mit dem Ableitungsrohr unter eine mit Wasser gefüllte Glocke getaucht, und durch den Trichter Salzsäure zugegossen. Es entwickelt sich unter starkem Schäumen ein Gemenge von Siliciumwasserstoffgas und Wasserstoffgas, welches in Berührung mit Luft sich entzündet, über lufthaltigem Wasser nebelig wird und seine Selbstentzündlichkeit bald verliert (ausgekochtes Wasser ist defshalb anzuwenden), sich über Quecksilber umfüllen läfst. Jede Blase des Gases entzündet sich an der Luft unter Explosion, weifser Flamme und Bildung eines meist ringförmigen Nebels von Kieselsäure; bei Zutritt der Luft zu dem in einem engen Cylinder enthaltenen Gas senkt sich die Flamme in diesen hinein und die Wandung desselben belegt sich mit braunem amorphem Silicium. Auch bei dem Durchleiten des Gases durch ein schwach glühendes Glasrohr tritt, unter Volumvergröfserung des Gases, vollständige Zersetzung des Siliciumwasserstoffs und Bildung eines die Glaswandung bekleidenden dunkelbraunen Spiegels von amorphem Silicium ein, und letzterer zeigt sich auch, wenn man das Gas gegen eine Porcellanfläche brennen läfst. — Die früheren Angaben über das Siliciumwasserstoffgas werden noch durch folgende ergänzt. Es läfst sich ohne Veränderung mit Stickoxyd und Stickoxydul mischen. Natronlauge und Ammoniak scheinen auf es nicht einzuwirken. Es fällt mehrere Metalllösungen : aus schwefels. Kupferoxyd dunkel-kupferfarbenes Siliciumkupfer, das bei Luftzutritt rasch zu gelbem kiesels. Kupferoxydul wird; aus salpeters. Silberoxyd eine schwarze Substanz, wohl Siliciumwasserstoff.

niumlösung, besonders aber mit Salzsäure Siliciumwasserstoffgas entwickelnden Siliciummagnesium, und einem mit Salzsäure freies Wasserstoffgas und Siliciumoxyd bildenden Siliciummagnesium.

Siliciumsilber dem metallisches Silber beigemengt ist; aus Palladiumchlorür schwarzgraues siliciumfreies Palladium; Lösungen von essigs. Bleioxyd und Platinchlorid bleiben unverändert. Welche Zusammensetzung das Siliciumwasserstoffgas hat, konnte, da es immer noch nur mit vielem freiem Wasserstoffgas gemischt erhalten wurde, noch nicht festgestellt werden.

Fluorsilicium.

Den Gründen, welche bereits dafür geltend gemacht worden sind, das Fluorsilicium als $SiFl_2$, die Kieselsäure als SiO_2 zu betrachten, fügte Marignac (1) noch die Entdeckung hinzu, dafs die Fluorsiliciumdoppelsalze mit den entsprechenden Doppelsalzen des Zinnfluorids im Allgemeinen isomorph sind. Die Fluorzinndoppelsalze lassen sich nicht durch Auflösen von Zinnoxyd in überschüssiger Flufssäure und nachherigen Zusatz eines anderen Metalloxydes darstellen, wohl aber leicht durch Auflösen zinnsaurer Salze in Flufssäure (Gefäfse von Glas sind, da sie angegriffen werden, hierbei nicht anzuwenden). Wir stellen hier das von Marignac bezüglich der Fluorsilicium- und der Fluorzinndoppelsalze ($MeFl, SiFl_2 + x HO$, wo $Si = 14$, und $MeFl, SnFl_2 + x HO$) Gefundene zusammen. — Die Kalium- und Ammoniumsalze sind nicht vergleichbar, sofern die Fluorsiliciumverbindungen wasserfrei, die Fluorzinnverbindungen mit 1 Aeq. Wasser krystallisiren (für alle anderen entsprechenden Fluorsilicium- und Fluorzinndoppelsalze wurde Uebereinstimmung bezüglich des Wassergehaltes gefunden). Die Natriumverbindungen sind in Wasser sehr schwerlöslich; sie krystallisiren wasserfrei; das Fluorzinnnatrium liefs sich indessen nur in krystallinischen Körnern von unbestimmbarer Form erhalten. Die Strontiumverbindungen krystallisiren mit 2 Aeq. Wasser,

(1) Compt. rend. XLVI, 854; Instit. 1858, 157; Ann. Ch. Pharm. CVII, 94; J. pr. Chem. LXXIV, 161; ausführlicher N. Arch. ph. nat. II, 89.

haben nahezu dieselbe Löslichkeit und dieselbe Krystallform; an den monoklinometrischen Krystallen ist $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt bei dem Fluorsiliciumstrontium $= 84^{0}16'$, bei dem Fluorzinnstrontium $= 82^{0}33'$, $0P : \infty P$ bei dem ersteren $= 103^{0}30'$, bei dem letzteren $= 103^{0}46'$. Mit diesen Salzen isomorph ist auch das Fluorzinncalcium ($\infty P : \infty P = 81^{0}45'$, $0P : \infty P = 103^{0}30'$); gleichen Wassergehalt (2HO) und vermuthlich dieselbe Form zeigt auch das Fluorsiliciumcalcium, welches nur in mikroscopischen Krystallen erhalten wurde; beide Calciumverbindungen sind nur wenig löslich in Wasser. Fluorsiliciumbaryum und Fluorzinnbaryum sind fast unlöslich im Wasser und wurden nur in mikroscopischen Krystallen von unbestimmbarer Form erhalten. Gleichen Gehalt an Krystallwasser (6 HO) und gleiche Form (hexagonale Prismen mit Rhomboëdern) zeigen die Fluorsilicium- und die Fluorzinndoppelsalze von Zink ($R : R = 127^{0}16'$; die Krystalle sind sehr leicht löslich), Nickel ($R : R = 127^{0}30'$; auch sehr leicht löslich) und Cadmium (bei dem Fluorzinncadmium ist $R : R = 127^{0}$); mit diesen, auch bezüglich der optischen Eigenschaften (1) übereinstimmenden Verbindungen sind wohl auch die entsprechenden Doppelsalze von Kobalt, Eisen, Mangan und Kupfer isomorph (2). Die Silberverbindungen krystallisiren beide mit 4HO, sind sehr leicht löslich und zerfliefslich; die Krystalle des Fluorzinnsilbers scheinen quadratische Combinationen $\infty P \infty . 0P . P$ zu sein ($P : P$ in den Endkanten $= 129^{0}$, in den Seitenkanten $= 75^{0}$ ungefähr), die des Fluorsiliciumsilbers quadratische Combinationen $P . 0P$, an

Fluorsilicium.

(1) Speciellere Angaben über die optischen Eigenschaften des Fluorsiliciumkobalts und des Fluorsiliciumnickels machte Grailich (krystallographisch-optische Untersuchungen, 75); die hexagonale Form bestimmte er als $\infty P 2 . R$ ($R : R$ in den Endkanten bei dem Fluorsiliciumkobalt $= 126^{0}59'$). — (2) Den Isomorphismus dieser Gruppe von Verbindungen hatte bereits Berzelius erkannt, in denselben aber 7 HO angenommen.

Fluorsilicium.

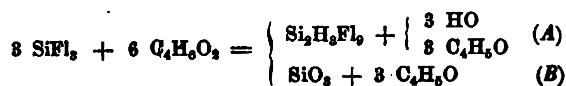
welchen sich keine Neigungen der Flächen bestimmen liefsen.

W. Knop (1) hat Untersuchungen über die durch Absorption des Fluorsiliciums durch Alkohol entstehende Flüssigkeit ausgeführt. — Alkohol absorbirt Fluorsiliciumgas mit grofser Leichtigkeit; die entstehende Flüssigkeit ist aber nicht lediglich eine Lösung dieses Gases (2), sondern enthält Fluorsiliciumwasserstoffsäure (Kieselflufssäure) und Kieselsäure an Aethyloxyd gebunden. Bei der Absorption des Fluorsiliciums durch wasserfreien Alkohol findet keine Ausscheidung statt; auch wenn der Alkohol einige Procente Wasser enthält, bleibt die durch Zersetzung des letzteren entstehende Kieselsäure in der sauren Flüssigkeit gelöst; nur wenn der Alkohol einen gröfseren (8 pC. und mehr betragenden) Wassergehalt hat, tritt, um so früher je wasserhaltiger der Alkohol ist, Ausscheidung von Kieselsäurehydrat ein. Wasserfreier Alkohol wird, in einem mit Abzugsröhre versehenen, sonst abgeschlossenen Gefäfse mit Fluorsiliciumgas bei 0 bis 4° gesättigt, unter beträchtlicher Volumvermehrung zu einer stark sauer (ähnlich wie Aethylschwefelsäure) schmeckenden, das Glas fast nicht angreifenden Flüssigkeit, welche an der Luft dichte Fluorsiliciumdämpfe ausstöfst, bei allmäligem Zutritt feuchter Luft an der Mündung des Gefäfses mit saurer Flüssigkeit getränkte Kieselsäuredendriten sich bilden läfst, bei 15° das spec. Gew. 1,044 ergab, kohlens. Kali nicht angreift, aus kohlens. Kalk langsam Kohlensäure entwickelt, an Aetzkalk Fluorsiliciumwasserstoffsäure abgiebt, mit zweifach-chroms.

(1) Chem. Centr. 1858, 388, 404; J. pr. Chem. LXXIV, 41. — (2) A. Vogel d. j. (aus N. Rep. Pharm. IX, 291 in Chem. Centr. 1858, 238) gab an, bei dem Einleiten von Fluorsilicium in Alkohol löse sich ersteres ohne Zersetzung. Der in solcher Flüssigkeit durch Kali hervorgebrachte Niederschlag gab nach A. Wuth's Analyse die Zusammensetzung 3 KFl + 2 $SiFl_3$ + SiO_3; derselbe schmelze bei Rothgluth, es entweiche Fluorsilicium und es hinterbleibe kiesels. Kali KO, SiO_3.

Kali eine grüne Flüssigkeit bildet, bei dem Erwärmen mit chlors. Kali (die Flüssigkeit siedet dann freiwillig weiter) einen Strom von Fluorsilicium nebst Essigätherdampf und Chloräthyl ausgiebt, mit Jodkalium Jodwasserstoff und Jodäthyl (gefärbt durch ausgeschiedenes Jod) bildet, mit Aetzkali einen Niederschlag giebt, auf essigs. Kali gegossen erst den Geruch nach Essigsäure und dann den nach essigs. Aethyl entwickelt, und mit den alkoholischen Lösungen der meisten Metallsalze gallertartige Niederschläge giebt. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit entweicht ein dichter Strom von Fluorsilicium und es scheidet sich stets eine geringe Menge von Kieselgallerte aus; zuletzt wird der Siedepunkt bei 79°,75 constant und es geht ein schwach sauer reagirendes, noch Fluor enthaltendes und auf Zusatz von Ammoniak Kieselgallerte ausscheidendes Destillat über, welches erst nach wiederholter Destillation über Aetzkalk die Eigenschaften des reinen Alkohols zeigt. Jene Flüssigkeit löst frisch gefällte Kieselgallerte; die Mischung derselben mit wenig Wasser erstarrt bald zu klarer Gallerte, bei Verdünnung mit vielem Wasser bleibt aber alle Kieselsäure in Lösung. Die Versuche, welche Knop mit solcher Flüssigkeit anstellte, lassen ihn darin ein saures fluorsiliciumwasserstoffs. Aethyloxyd (*A*; hier eine blofse Lösung von Fluorsiliciumwasserstoffsäure in Alkohol anzunehmen, hat nach Knop's Ansicht weniger Wahrscheinlichkeit für sich) und ein kieselsaures Aethyloxyd (*B*) annehmen, welche sich, in entsprechender Weise wie die Zersetzungsproducte des Fluorsiliciums durch Wasser, bilden entsprechend der Gleichung (1) :

Fluorsilicium.



$$3\ SiFl_3 + 6\ C_4H_6O_2 = \begin{cases} Si_2H_3Fl_9 + \begin{cases} 3\ HO \\ 3\ C_4H_5O \end{cases} & (A) \\ SiO_3 + 3\ C_4H_5O & (B) \end{cases}$$

(1) A. Wurtz (Rép. chim. pure I, 71) hebt das Unwahrscheinliche der Annahme der Verbindung *A* hervor und drückt die Einwirkung des Fluorsiliciums auf Alkohol aus durch die Gleichung : $3\ SiFl_3 + 3\ C_4H_6O_2 = Si_2H_3Fl_9 + 3\ C_4H_5O,\ SiO_3$.

10*

Fluorsilicium. Wird die durch Einleiten von Fluorsiliciumgas in Alkohol dargestellte Flüssigkeit mit wasserfreiem Alkohol verdünnt und Harnstoff, doch bei weitem nicht bis zur Sättigung, darin gelöst, die Lösung mit dem 5- bis 6fachen Volum wasserfreien Aethers gemischt, der sich ausscheidende Syrup nach dem Lösen in Alkohol und abermaligem Ausfällen mittelst Aether in abgesperrtem Raume über Chlorcalcium und Schwefelsäure stehen gelassen, so bilden sich in ihm kleine rhombische Krystalle (∞P mit P oder auch 0P; an ∞P sind die Winkel etwa 120 und 60^0) von *fluorsiliciumwasserstoffs. Harnstoff* $Si_2H_3Fl_9$, 3 $C_2H_4N_2O_2$, welche sehr zerfliefslich sind, sehr sauer schmecken, auf dem Platinblech erhitzt sich vollkommen verflüchtigen. Durch Anwendung von überschüssigem Harnstoff wird hingegen eine gleichfalls krystallisirende Verbindung $Si_2H_3Fl_9$, 6 $C_2H_4N_2O_2$ erhalten, welche sich in wasserfreiem Alkohol nur wenig und langsam löst. — Bei dem Mischen der mit Alkohol oder Aether verdünnten, durch Sättigen von Alkohol mit Fluorsiliciumgas erhaltenen Flüssigkeit mit einer alkoholischen oder ätherischen Lösung von Anilin scheidet sich *fluorsiliciumwasserstoffs. Anilin* $Si_2H_3Fl_9$, 3 $C_{12}H_7N$ als ein weifser mikroscopisch-krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich in Wasser leicht zu klarer Flüssigkeit löst. Es gelang nicht, aus der von dem Harnstoff- oder Anilinniederschlag getrennten Flüssigkeit den darin enthaltenen Kieselsäureäther unzersetzt zu isoliren. — Wird eine schwache Lösung von Ammoniakgas in wasserfreiem Alkohol zu der mit Alkohol verdünnten Flüssigkeit, die durch Sättigen von Alkohol mit Fluorsilicium erhalten war, gegossen, so dafs letztere überschüssig bleibt, so scheidet sich ein gallertartiger Niederschlag ab, der zu einer kreideweifsen Masse eintrocknet, welche annähernd die Zusammensetzung 4 $SiFl_3$, 5 NH_4Fl ergab. — Knop macht noch über einige Zersetzungsproducte hier beschriebener Verbindungen und über die Anwendung des mit Fluorsilicium gesättigten Alkohols als Reagens auf Alkaloïde vorläufige Angaben; wir

kommen bei der in Aussicht gestellten Fortsetzung der Untersuchung darauf zurück.

Cyanstickstofftitankrystalle (1) (früher als metallisches Titan betrachtet (2) und bisher nur würfelförmig beobachtet) sind als Hohofenproduct zu Horzowitz in Böhmen mit octaëdrischer Form vorgekommen. Titanverbindungen.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von H. Sainte-Claire Deville und H. Caron (3) läſst sich durch Zersetzung eines schmelzbaren titans. Salzes, namentlich des titans. Zinnoxyduls, mittelst Kieselsäure die Titansäure in der Form des Rutils krystallisirt erhalten.

Hermann hatte über die Trennung der Tantalsäure von den Niobsäuren und darüber, ob der Columbit von Bodenmais Tantalsäure enthalte, Angaben gemacht, welche von Oesten bestritten worden waren (4). Das von Hermann angewendete Verfahren, eine Trennung jener Säuren darauf zu gründen, daſs bei dem Kochen der schwefels. Verbindungen derselben mit Natronlauge die Niobsäuren gelöst werden während die Tantalsäure ungelöst bleibt, fand Oesten auch bei neueren Versuchen (5), unter Befolgung der von Hermann angegebenen Vorschriften, nicht anwendbar. Er fand, daſs die tantalähnlichen Säuren durch Kochen mit Natronlauge nicht getrennt werden können; die gelöste Tantalsäure scheidet sich nach ihm zwar bei dem Erkalten der Flüssigkeit fast vollständig als tantals. Natron aus, aber die Niobsäuren bleiben in der erkalteten Natronlauge nicht vollständig gelöst, und andererseits sind die Niobsäuren zwar in der kochenden Lauge vollständig löslich, aber auch die Tantalsäure wird dann zum gröſsten Theile gelöst. Uebrigens fand Oesten auch nach Her- Niob und Verbindungen desselben.

(1) Aus d. Oesterreichischen Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1858, Nr. 46 in Dingl. pol. J. CL, 316. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 266. — (3) In der S. 1 angef. Abhandl. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1856, 371. — (5) Pogg. Ann. CIII, 148; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 377; Chem. Centr. 1858, 165.

Niob und Verbindungen derselben.

mann's Verfahren in den Säuren mehrerer Columbite (1) keine Tantalsäure. — Hermann suchte zunächst (2) die Ursache der verschiedenen Resultate bei seinen und bei Oesten's Versuchen in dem Umstand, dafs wohl die angewendete schwefels. Tantalsäure durch eine vorhergehende verschiedene Behandlung einen verschiedenen Aggregatzustand angenommen habe. Nach späteren Angaben Hermann's (3) läge die Ursache hingegen in der Concentration der angewendeten Natronlauge, sofern sehr concentrirte Natronlauge die von Oesten angegebenen, schwächere dagegen die von ihm erhaltenen Resultate ergebe. Er theilt eine neue, auf das frühere Princip gegründete Vorschrift zur Trennung der Tantalsäure von den Niobsäuren mit, bezüglich deren, da alle dabei vorgeschriebenen Einzelnheiten von Belang sind, wir auf die Abhandlung verweisen. Wir heben hier nur noch hervor, dafs Hermann jetzt in der aus dem Tantalit von Kimito abgeschiedenen Säure 94 pC. Tantalsäure nebst 6 pC. niobiger Säure (4) fand, in der aus Columbit von Bodenmais abgeschiedenen Säure (von 5,55 spec. Gew.) 25 pC. Tantalsäure und 75 pC. Niobsäuren, und dafs nach ihm die aus Columbiten abgeschiedenen Säuren, wenn sie, durch Glühen der schwefels. Verbindungen über der Lampe dargestellt, ein gröfseres spec. Gew. als 5,1 haben, stets Tantalsäure enthalten (5).

(1) Namentlich nicht in der Säure aus Columbit von Bodenmais (spec. Gew. der Säure 5,385 und bei einem anderen Präparat 5,708), von Middletown (6,101), aus Grönland (5,856) und vom Ural (4,70). Tantalsäure aus dem Tantalit von Kimito zeigte das spec. Gew. 7,234, aus Tantalit von Tamela 7,244; beide Bestimmungen gehen auf durch kochende Natronlauge gelöste Säure. — (2) J. pr. Chem. LXXIII, 503. — (3) J. pr. Chem. LXXV, 62. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1856, 371. — (5) So namentlich nach Hermann die von Oesten untersuchten aus Columbiten abgeschiedenen Säuren mit gröfserem spec. Gew. als 5,1. Hermann betrachtet als tantalsäurefrei nach seinen Versuchen die Säure aus Columbit von Middletown (spec. Gew. der Säure 5,10), aus Samarskit von Miask (4,91), aus Columbit von Miask (4,70) und aus Aeschynit von Miask (spec. Gew. 3,95 bis 4,3).

Niob und Verbindungen desselben.

H. Rose hat die Resultate der von ihm während längerer Zeit über das Niob und seine Verbindungen ausgeführten Untersuchungen zu veröffentlichen begonnen.

In einer ersten Mittheilung (1) erinnert Rose, daſs die Verbindungen des Niobs in der Natur verbreiteter zu sein scheinen als die des Tantals. Die aus Columbit von Bodenmais und aus Nordamerika sowie aus Samarskit vom Ural abgeschiedenen Metallsäuren erkannte Rose als Oxyde des Niobs. Das Niob bildet zwei sich als Säuren verhaltende Oxyde, die bei verschiedenem Sauerstoffgehalte sich sehr ähnlich sind und von Rose als Unterniobsäure und Niobsäure bezeichnet werden.

Metallisches *Niob* wird am besten aus den Verbindungen von Fluorniob mit Fluoralkalimetallen mittelst Natrium in ähnlicher Weise wie das Tantal (2) erhalten. Wie letzteres ist es dunkelschwarz, wird aber leichter durch Reagentien angegriffen. Bei dem Kochen von trockenem Niob mit Salzsäure löst sich etwas Unterniobsäure, die durch Ammoniak ausgefällt werden kann; frisch dargestelltes, noch feuchtes Niob löst sich bei dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure vollständig unter Wasserstoffentwicklung zu farbloser Flüssigkeit, aus welcher Ammoniak einen voluminösen schwach bräunlichen, bei dem Auswaschen zu rein weiſsem Oxyd werdenden Niederschlag fällt. Salpetersäure löst das Niob auch bei dem Erhitzen nicht; Königswasser scheint es in geringerer Menge zu lösen als Salzsäure. Metallisches Niob löst sich bei längerem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zu einer bräunlichen Flüssigkeit, die auf Zusatz von viel Wasser farblos wird und mit Ammoniak übersättigt einen in's Bräunliche ziehenden voluminösen Niederschlag giebt. Durch schmelzendes saures

(1) Berl. Acad. Ber. 1858, 388; J. pr. Chem. LXXIV, 458; Chem. Centr. 1858, 598; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 280; Instit. 1858, 354; Ann. ch. phys. [3] LIV, 426; Cimento VIII, 275; ausführlich Pogg. Ann. CIV, 310. — (2) Jahresber. f. 1856, 366.

Niob und Verbindungen desselben.

schwefels. Kali wird das Niob oxydirt, und bei nachheriger Behandlung der Masse mit Wasser bleibt Unterniobsäure ungelöst. In Flufssäure löst sich das Niob bei dem Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung, in einer Mischung von Flufssäure und Salpetersäure schon in der Kälte. Auch durch kochendes wässeriges Kali wird das Niob allmälig unter Bildung von unterniobs. Kali gelöst; schneller wird es zu letzterem Salz durch Schmelzen mit kohlens. Kali.

Das Niob ergab, in Folge verschiedener Reinheit und ungleicher Dichtigkeit je nach der angewendeten Glühhitze, des spec. Gew. wechselnd zwischen 6,27 und 6,67. Bei dem Glühen an der Luft wird es unter lebhafter Feuererscheinung (leichter und schneller als das Tantal) zu Unterniobsäure. Chlorgas wirkt erst bei etwas erhöhter Temperatur auf es ein und unter Erglühen bildet es dann gelbes flüchtigeres und weifses weniger flüchtiges Chlorniob. — Phosphordampf reducirt bei Rothglühhitze nicht aus Unterniobsäure, wohl aber aus unterniobs. Natron metallisches Niob (unterniobs. Natron wurde in mit Phosphordämpfen beladenem trockenem Wasserstoffgas bei Rothglühhitze geschwärzt, und Wasser löste dann aus dem Product pyrophosphors. Natron und hinterliefs dichtes, mit unzersetztem unterniobs. Natron verunreinigtes Niob).

In einer anderen, namentlich das *Chlorniob* betreffenden Mittheilung (1) erinnert Rose zunächst daran, dafs es zwei Verbindungen des Chlors mit Niob giebt, die sich wie die Chlorverbindungen zweier verschiedener Metalle verhalten: eine gelbe leichter flüchtige, jetzt als Niobchlorid bezeichnete, und eine weifse weniger flüchtige, jetzt als Unterniobchlorid bezeichnete (2); die der gelben Chlorverbindung ent-

(1) Berl. Acad. Ber. 1858, 408; J. pr. Chem. LXXIV, 461; Chem. Centr. 1858, 681; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 282; Instit. 1858, 370; ausführlich Pogg. Ann. CIV, 432. — (2) Vgl. über diese Chlorverbindungen und die Umwandlung der einen in die andere Jahresber. f. 1853, 353 f.

sprechende Sauerstoffverbindung, die früher als Pelopsäure benannt wurde, bezeichnete Rose später als Niobsäure (1), und die der weifsen Chlorverbindung entsprechende nennt er jetzt Unterniobsäure (nur die letztere Säure wurde bis jetzt in den niobhaltigen Mineralien gefunden). Das (schwierig zu analysirende) gelbe Niobchlorid ergab im Mittel aus mehreren Analysen 40,77 pC. Niob und 59,23 pC. Chlor, wonach sich für die Niobsäure 75,32 pC. Niob und 24,68 pC. Sauerstoff berechnen und für das Niob, unter der Annahme dafs die Niobsäure der Tantalsäure (2) analog constituirt, d. i. NbO_2 sei, sich das Atomgewicht Nb = 48,8 bestimmt. — Niobchlorid giebt, wenn rein und sauerstofffrei, bei der Sublimation in Schwefelkohlenstoffdampf kein Schwefelniob; es bildet mit concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas eine Lösung, die sich bei dem Kochen trübt und bei dem Erkalten eine Gallerte bildet; es löst sich in Salzsäure und auch gröfstentheils bei dem Erhitzen mit wässerigem Kali; mit Alkohol bildet es eine klare Lösung, die nach dem Abdestilliren von Alkohol, Salzsäure und Chloräthyl eine dicke syrupartige, aus niobs. Aethyloxyd bestehende Flüssigkeit hinterläfst. Wird der salzs. Lösung des Niobchlorids Wasser und dann metallisches Zink zugesetzt, so zeigt sich eine schöne blaue Färbung; noch schöner fällt diese aus, wenn Niobchlorid mit Schwefelsäure übergossen und dann Wasser und Zink zugefügt wird.

Niob und Verbindungen desselben.

Bei Versuchen über *Bromniob* wurden ein gelbliches Unterniobbromid und ein purpurrothes Niobbromid erhalten, welche beiden Verbindungen leicht etwas freies Brom zurückhalten und nicht eingehender untersucht wurden.

Ueber das *Fluorniob* giebt Rose Folgendes an (3). Niobsäurehydrat löst sich leicht in wässeriger Flufssäure;

(1) Jahresber. f. 1853, 354 f. — (2) Jahresber. f. 1856, 367. — (3) Berl. Acad. Ber. 1858, 448; J. pr. Chem. LXXV, 71; Chem. Centr. 1858, 754; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 234; Instit. 1859, 6; ausführlich Pogg. Ann. CIV, 581.

Niob und Verbindungen desselben.

die Lösung giebt mit Fluormetallen und mit Fluorwasserstoff krystallisirbare Doppelsalze. Auf Zusatz von kohlens. Kali zu der Lösung der Niobsäure in überschüssiger Flufssäure entsteht zuerst ein voluminöser Niederschlag, der bei vollständigerem Neutralisiren der Flüssigkeit wieder verschwindet; aus der erkaltenden Lösung schied sich das Doppelsalz $NbFl_2$, KFl aus (seine Lösung röthet Lackmus; es schmilzt leicht, wird bei stärkerer Hitze zu einer unschmelzbaren, blauen, Lackmus bläuenden Masse), aus der davon getrennten Flüssigkeit bei dem Abdampfen ein Salz $3 NbFl_2$, 4 KFl (vielleicht ein Gemenge des vorhergehenden mit Fluorkalium), aus der weiter eingedampften Mutterlauge von diesem Salz wasserhaltiges Fluorkalium. Die mit so viel Kali, dafs noch saure Reaction blieb, versetzte und bis zur Krystallhaut eingedampfte Lösung von Niobsäure in Flufssäure gab die Verbindung $NbFl_2$, KFl + KFl, HFl. Auf Zusatz von so viel kohlens. Natron zu einer Lösung von Niobsäure in Flufssäure, dafs noch schwach saure Reaction blieb, bildete sich ein krystallinischer Niederschlag $NbFl_2$, 2 NaFl + NaFl, HFl (dieser bläut sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, und wird in stärkerer Hitze wieder weifs); die davon getrennte Flüssigkeit gab nach dem Abdampfen ein krystallinisches Salz $NbFl_2$, NaFl + NaFl, HFl, und die hiervon getrennte Mutterlauge nach längerem Stehen ein Salz $NbFl_2$, NaFl. Die Lösungen der Verbindungen von Niobfluorid mit Fluoralkalimetallen werden durch Schwefelsäure nicht getrübt, und zur Umwandlung des Niobfluorids zu Niobsäure müssen sie mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft werden.

Das *Schwefelniob* kann nach Rose (1) aus Niobsäure und Niobchlorid in ähnlicher Weise erhalten werden, wie

(1) Berl. Acad. Ber. 1858, 445; J. pr. Chem. LXXV, 69; Chem. Centr. 1858, 753; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 285; Instit. 1859, 5; ausführlich Pogg. Ann. CV, 424.

das Schwefeltantal aus Tantalsäure und Tantalchlorid (1). Bei der leichteren Reducirbarkeit der Niobsäure gelingt die Darstellung von Schwefelniob aus ihr bei niedrigeren Temperaturen, als die des Schwefeltantals; schon bei Rothglühhitze wird die Niobsäure in Schwefelkohlenstoffdampf zu Schwefelniob. Das durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf in einem Kohlensäurestrom (die Anwendung eines Wasserstoffstroms liefs dem Schwefelniob eine Spur freier Kohle beigemengt sein) über Niobsäure, die in einer Porcellanröhre zum Weifsglühen erhitzt war, dargestellte Schwefelniob ist ein schwarzes, bei dem Reiben im Achatmörser metallischen Glanz annehmendes aber schwarz bleibendes, die Electricität leitendes Pulver, im Wesentlichen von der Zusammensetzung Nb_2S_3 (es ergab etwas weniger Schwefel), welches an der Luft geglüht die zu seiner Darstellung verwendete Menge Niobsäure wieder ergab. — Niobchlorid wird durch Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur geschwärzt, bei höherer Temperatur vollständig zu Nb_2S_3. — Schwefelniob bleibt bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas unverändert; bei schwachem Erhitzen wird es in diesem Gas zu einer dunkelgelben wolligen Masse, einer Verbindung von Niobchlorid und Chlorschwefel, die stärker erhitzt zu dunkelgelber Flüssigkeit schmilzt und dann sublimirt. — Bei starker Rothglühhitze läfst sich die Niobsäure auch durch Schwefelwasserstoff zu, doch nicht leicht rein zu erhaltendem, Schwefelniob umwandeln (die Tantalsäure zeigt die entsprechende Umwandlung nicht). Niobs. Natron wird durch Schwefelwasserstoff bei Rothglühhitze zu Schwefelniob und Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium; das nach dem Ausziehen des letzteren mittelst Wasser rückständige Schwefelniob enthält noch saures niobs. Natron, das durch das Glühen unlöslich in Wasser geworden ist.

Niob und Verbindungen desselben.

(1) Jahresber. f. 1856, 369.

Molybdän u. Molybdänverbindungen.

Um den Molybdänglanz in Molybdänsäure überzuführen, zum Zweck der Darstellung von molybdäns. Ammoniak, empfiehlt C. Brunner (1), den mit etwa seinem gleichen Volum groben, mit Salzsäure gewaschenen Quarzsandes zu mäfsig feinem Pulver zusammengeriebenen Molybdänglanz in einer flachen Platinschale über der Weingeistlampe unter öfterem Umrühren zum beginnenden Glühen zu erhitzen, bis das Gemenge eine citrongelbe (nach dem Erkalten weifsliche) Farbe angenommen hat; nach dem Erkalten wird die Masse mit wässerigem Ammoniak ausgezogen. F. Luchs (2) beschrieb, wie er Molybdänsäure aus Molybdänglanz (durch Verpuffen mit Salpeter, Auslaugen der Masse, Versetzen des concentrirten, von auskrystallisirten Salzen getrennten Auszugs mit Salpetersäure), C. Ferrein (3), wie er reine Molybdänsäure aus bayrischem Gelbbleierz (von Garmisch, in welchem er nur sehr wenig Vanadinsäure fand) bereitete (die durch Schmelzen des Erzes mit dem gleichen Gewichte Soda, Auslaugen, Uebersättigen des Auszugs mit Salpetersäure, Eindampfen fast bis zur Trockne, Auswaschen mit kaltem Wasser gewonnene noch phosphorsäurehaltige Molybdänsäure löste er nach dem Trocknen in Ammoniak, versetzte das Filtrat mit salpeters. Magnesia und schied aus der filtrirten Flüssigkeit durch Salpetersäure die Molybdänsäure ab).

Debray (4) ging bei Untersuchungen über das Molybdän für die Darstellung reiner Molybdänsäure von einem in Frankreich als »deutsche Molybdänsäure« im Handel vorkommenden Präparate aus, welches ein, u. a. mit schwefels. Natron verunreinigtes, wasserhaltiges saures molybdäns. Natron ist. Wird dieses Präparat mit einem gleichen Gewichte Chlorammonium innig gemengt in einem irdenen

(1) Aus d. Berner Mittheilungen Nr. 417 in Dingl. pol. J. CL, 372. — (2) Arch. Pharm. [2] XCIII, 293. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 68. — (4) Compt. rend. XLVI, 1098; Instit. 1858, 189; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 250; J. pr. Chem. LXXVI, 160.

Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt und die dabei entstehende Masse ausgewaschen, so erhält man ein Gemenge von reducirtem Molybdän, Molybdänoxyd und Schwefelmolybdän, welches bei seiner feinen Zertheilung sehr leicht zu Molybdänsäure umzuwandeln ist; Debray röstet es zuerst bei ziemlich niedriger Temperatur auf einem Röstscherben und bringt dann die geröstete Masse in einem Platinschiffchen in ein schwach geneigtes, an den Enden lose verschlossenes Glasrohr, in welchem, wenn zu starkem Rothglühen erhitzt wird, die Molybdänsäure durch den sich herstellenden schwachen Luftstrom verflüchtigt und am oberen Ende des Rohrs in schönen Krystallblättern abgesetzt wird. Aus jenem Gemenge von Molybdän, Molybdänoxyd und Schwefelmolybdän läfst sich auch, doch nicht ganz so sicher in vollständiger Reinheit, Molybdänsäure durch längeres Kochen mit Salpetersäure erhalten. — Das durch Reduction der Molybdänsäure mittelst Wasserstoff, zuerst bei niedriger Temperatur und dann bei Weifsglühhitze, erhaltene reducirte Molybdän ist äufserst schwer schmelzbar; in einem aus dichter Kohle gefertigten mit Kalk überzogenen Tiegel liefs es sich in einem Deville'schen Ofen (1) nicht schmelzen, wohl aber (unter Anwendung von Thonerde-Kalk als Schmelzmittel) mehrmals in der eine noch intensivere (Rhodium schmelzende) Hitze gebenden Flamme eines von Deville und Debray construirten Knallgasgebläses (2). Das geschmolzene, 4 bis 5 pC. Kohlenstoff (aus dem Kohletiegel) enthaltende Molybdän war weifs, fast silberglänzend, härter als Topas, durch pulverförmiges Bor nicht polirbar, von 8,6 spec. Gew.; sein chemisches Verhalten war das des fein zertheilten Metalles. — Debray theilt noch von seinen Beobachtungen über Molybdänsäure Folgendes mit. Mo-

Molybdän u. Molybdänverbindungen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 315 f. — (2) Durch dieses konnte auch Wolframmetall zum Schmelzen gebracht werden, doch noch schwieriger als Molybdän.

Molybdän u. Molybdänverbindungen.

lybdänsäure wird bei 150 bis 200⁰ durch Chlorwasserstoffgas zu einer weifsen krystallinischen, sehr flüchtigen Substanz MoO_3ClH oder MoO_2Cl, HO, welche beim Erhitzen zu Chlorwasserstoff und Molybdänsäure zersetzt wird, in Chlorwasserstoffgas sich unzersetzt verflüchtigen läfst, in Wasser leicht löslich ist (beim Eindampfen der Lösung bleibt nur amorphe Molybdänsäure zurück). — Wässerige Phosphorsäure löst Molybdänsäure in reichlicher Menge; die Lösung giebt bei dem Abdampfen nur eine syrupdicke Flüssigkeit, keine Krystalle; die mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit giebt bei dem Erkalten schöne Krystalle eines die beiden Säuren enthaltenden Salzes, dessen Lösung mit Salpetersäure den bei dem Zusammenbringen von Phosphorsäure mit einer Lösung von molybdäns. Ammoniak in Salpetersäure sich stets bildenden gelben Niederschlag giebt. Dieser Substanz kann ihr Gehalt an Ammoniak durch Kochen mit Königswasser entzogen werden; die hierbei entstehende Lösung giebt bei dem Erkalten gelbe Krystalle von der Zusammensetzung MoO_3, 2 HO, die in Wasser leicht löslich sind aber auch bei dem Umkrystallisiren einen kleinen Gehalt an Phosphorsäure (3 bis 4 pC.) nicht verlieren. — Werden bei niedriger Temperatur concentrirte Lösungen von Schwefelammonium und molybdäns. Ammoniak gemischt, so bilden sich bald goldgelbe Nadeln, welche Molybdänsäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu enthalten scheinen.

Nach Wöhler (1) bilden sich Stickstoffwolfram und Stickstoffmolybdän, in ähnlicher Weise wie Stickstofftitan (2), bei der Einwirkung der Dämpfe einer Chlorverbindung von Wolfram oder Molybdän auf Chlorammoniumdampf bei Glühhitze; es scheidet sich ein die Wandungen des Glasrohres, in welchem man jene Substanzen verdampfen und bei Glühhitze einwirken läfst, belegender schwarzer halbmetallglänzender Körper ab, welcher entweder aus

(1) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 258; J. pr. Chem. LXXIV, 80. — (2) Jahresber. f. 1857, 174.

Stickstoffmetall oder einer amidartigen Verbindung (1) besteht, mit Kalihydrat geschmolzen viel Ammoniak bildet, an der Luft erhitzt zu Wolframsäure oder Molybdänsäure verbrennt.

Chrom.

Wöhler (2) hat eine Verbindung von Chrom und Aluminium untersucht. Violettes Chromchlorid wird durch Aluminium bei dem Glühen unter Feuererscheinung und Bildung von Chloraluminium und einer eisengrauen metallischen, im Wesentlichen aus Chrom und Aluminium bestehenden Substanz zersetzt. Wird 1 Th. Aluminium zwischen 2 Th. violetten Chromchlorid-Chlorkaliums (aus zweifach-chroms. Kali durch Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure, Abdampfen der grünen Lösung und vollständiges Trocknen des Rückstandes dargestellt) oder eines Gemenges von Chlorkalium mit der zweifachen Menge Chromchlorid im Tiegel zum Glühen erhitzt, so dafs die Masse eben schmilzt, und nach dem Erkalten des Tiegels sein Inhalt mit Wasser behandelt, so bleibt jene Verbindung als wenig zusammenhängende, aus feinen Krystallnadeln bestehende graue Metallmasse zurück, die durch längeres Erhitzen mit Natronlauge von überschüssigem Aluminium befreit wird. Die so gereinigten, manchmal schon mit unbewaffnetem Auge erkennbaren Krystalle sind zinnfarbig, sehr glänzend, theils quadratische Tafeln, theils quadratische Prismen. An der Luft zum Glühen erhitzt laufen sie mit Stahlfarben an ohne sich weiter zu oxydiren; sie werden durch Natronlauge und durch concentrirte Salpetersäure nicht angegriffen, durch Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Siliciumoxyd mit chromgrüner Färbung leicht gelöst, durch trockenes Chlorwasserstoffgas bei schwacher Glühhitze zu Siliciumchlorür, weifsem krystallinischem Chromchlorür

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 303 ff., f. 1857, 194 ff. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVI, 118; Ann. ch. phys. [3] LIII, 418; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 252; Chem. Centr. 1858, 385; Instit. 1858, 242; Chem. Gaz. 1858, 294.

Chrom. und sublimirendem Chloraluminium. Bei dem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle, unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas und Abscheidung von freiem Schwefel, zu einer grünen Masse oxydirt. Die Krystalle sind nur schwierig (anscheinend schwieriger als Nickel) schmelzbar und bilden dann unkrystallinische, harte und spröde Metallmassen von 4,9 spec. Gew., welche, wenn sie nicht freies Aluminium enthalten, durch heifse Natronlauge nicht angegriffen werden; bei dem Umschmelzen der Krystalle mit neuem Zusatz von Chromdoppelsalz unter einer Decke von weifsem Glas bei dem heftigsten Coaksfeuer wurden einzelne erbsengrofse Kugeln von krystallinischer Oberfläche, feinkörnigem krystallinischem Bruch und grofser Härte erhalten, die selbst in der mit Sauerstoffgas angefachten Alkoholflamme unschmelzbar waren und bei dem Auflösen in Salzsäure viel eingemengtes krystallinisches Silicium hinterliefsen. — Eine Probe der krystallinischen Verbindung ergab 63,05 pC. Cr, 27,71 Al, 5,03 Si, 2,61 Fe, umgeschmolzene Masse ergab 63,00 pC. Cr, 29,08 Al, 4,37 Si, 3,30 Fe; der Silicium- und der Eisengehalt stammen aus den Verunreinigungen des angewendeten Aluminiums.

Phosphorchrom. Bei dem Versuche, in ähnlicher Weise wie sich Phosphorwolfram krystallisirt darstellen läfst (1), durch heftiges Glühen eines Gemenges von Chromoxyd, Phosphorsäure und Kienrufs in einem Kohletiegel krystallisirtes Phosphorchrom darzustellen, erhielt C. A. Martius (2) (in einem Windofen) nur eine grauschwarze zerreibliche, bei dem Auskochen mit Salzsäure ein graues Metallpulver hinterlassende Masse, oder (in einem Sefström'schen Gebläseofen) neben solcher Masse einige kleine, spröde, sehr harte, eisengraue Metallkugeln von 4,68 spec. Gew. Pulverförmiges Phosphorchrom läfst sich am leichtesten erhalten durch Zuleiten

(1) Jahresber. f. 1851, 346. — (2) Ann. Ch. Pharm. CIX, 82; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 268.

des Dampfs von Phosphor, den man in dem geschlossenen Ende eines schwerschmelzbaren Glasrohrs erhitzt; zu einfach-chroms. Kali, das in demselben Rohr bis zum Glühen erhitzt ist; unter lebhafter Feuererscheinung entsteht eine schwarze Masse, die mit Wasser behandelt das Phosphorchrom als fein krystallinisches graues Metallpulver zurückläfst. Phosphorchrom, auf die eine oder die andere Weise dargestellt, ist in allen Säuren unlöslich, verbrennt in Chlorgas erhitzt lebhaft zu Chlorphosphor und krystallinischem violettem Chromchlorid, in Sauerstoffgas zu phosphors. Chromoxyd, wird beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung oxydirt, verbrennt in schmelzendes chlors. Kali geworfen unter lebhafter Feuererscheinung und Entwicklung von Chlorgas (weniger heftig wirkt schmelzendes salpeters. Kali); es ergab 62,5 pC. Cr und 34,5 P, nahe entsprechend der Formel Cr_2P, die auch dem aus Chromchlorid und Phosphorwasserstoffgas entstehenden schwarzen Phosphorchrom nach H. Rose zukommt. Phosphorchrom.

Zur Darstellung von krystallinischem Chromoxyd erhitzt Schiff (1) in einem hessischen Tiegel ein mit Chlornatrium überdecktes Gemenge gleicher Gewichte zweifach-chroms. Kali's und Chlornatriums zu heftigem Rothglühen, läfst den Tiegel langsam im Ofen erkalten und legt ihn in heifses Wasser, wo sich die (stets noch ziemlich viel chroms. Salz enthaltende) Schmelze unter Zurücklassung des Chromoxyds auflöst; letzteres hat einen den Goldkäferflügeldecken vergleichbaren Glanz, das spec. Gew. = 6,2 (2), wird von Säuren kaum, von schmelzendem salpeters. Kali nur schwierig angegriffen. — Durch Zusammenschmelzen von Alaun und Kochsalz krystallinische Thonerde darzustellen, gelang nicht. Chromoxyd.

W. H. Miller (3) hat Chromoxydkrystalle, die sich bei einem nicht näher angegebenen metallurgischen Processe gebildet hatten, untersucht. Nach seinen Messungen setzt er die Neigung R : R in den Endkanten = 85°52′.

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 114; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 527. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 30. — (3) Phil. Mag. [4] XVI, 298.

Chromoxyd.

Die Ansicht, dafs die violetten Lösungen von Chromoxydsalzen das Chromoxyd in einer, die durch Erwärmen grün gewordenen Lösungen es in einer anderen Modification enthalten, hatte schon früher Vertreter gefunden (1). Sie ist jetzt von Fremy adoptirt worden, welcher Untersuchungen über die Chromsalze angestellt und die Resultate (2) veröffentlicht hat. Er bezeichnet die in den violetten Chromoxydsalzen enthaltene Modification als *Metachromoxyd*; diese, aus solchen Salzen durch Ammoniak gefällte Modification ist im leeren Raum getrocknet Cr_2O_3, 9HO, löslich in Essigsäure, Ammoniak und verdünnter Kalilauge. Sie wird durch die Einwirkung von siedendem Wasser oder concentrirten Salzlösungen, durch längere Berührung mit kaltem Wasser, durch mehrtägiges Austrocknen an freier Luft oder im leeren Raum, durch kurz andauerndes Reiben unlöslich in den genannten Flüssigkeiten und zu gewöhnlichem Chromoxydhydrat; letzteres wird aus grünen Chromoxydlösungen durch Ammoniak gefällt. — Gewöhnliches Chromoxydhydrat wirkt auf Ammoniak nicht ein; Metachromoxyd wird hingegen durch Behandlung mit Ammoniak zu der S. 163 nochmals zu besprechenden violetten, aus gleichen Aequivalenten Cr_2O_3 und NH_3 entstehenden Verbindung. Ammoniaksalze wirken auf das Metachromoxyd nicht ein, aber bei gleichzeitiger Einwirkung dieser Base auf Ammoniak und ein Ammoniaksalz löst sich die erstere; aus den so entstehenden violettrosenrothen Flüssigkeiten lassen sich die darin enthaltenen Verbindungen (3), welche die Elemente der Säure des angewendeten Ammoniaksalzes, von Ammoniak und von Chrom-

(1) Vgl. z. B. Mitscherlich's Lehrb. d. Chem., 4. Aufl. (1847), II, 750. — (2) Compt. rend. XLVII, 883; Instit. 1858, 406; Ann. Ch. Pharm. CX, 226; Chem. Gaz. 1859, 81. — (3) Fremy bezeichnet solche, die Elemente von einem Metalloxyd und Ammoniak in sich enthaltende Verbindungen, in welchen das Ammoniak nicht direct durch die gewöhnlichen Reactionen nachweisbar ist, als *Amido-Metallverbindungen*.

oxyd in sich enthalten, durch Fällen mittelst Alkohol und rasches Trocknen im leeren Raum isoliren. Die unter Anwendung von Chlorammonium entstandene, so dargestellte Verbindung ist schön violett, löst sich in Wasser zu intensiv violett-rosenrother Flüssigkeit, die kaum alkalisch reagirt, durch salpeters. Silberoxyd nicht gefällt wird, die gewöhnlichen Reactionen einer Chromoxydlösung nicht zeigt; bei dem Kochen der Flüssigkeit entweicht viel Ammoniak, Chromoxydhydrat scheidet sich aus und Salzsäure ist nun in der Flüssigkeit erkennbar; die Zersetzungsproducte treten auf entsprechend dem Aequivalentverhältnifs $2 NH_4Cl, 4 NH_3, 3 Cr_2O_3$, x HO. Bleiben die violett-rosenrothen Lösungen solcher Verbindungen einige Zeit an der Luft stehen, so wird das Ammoniaksalz regenerirt, Ammoniak entwickelt sich, und ein violetter Körper scheidet sich in rundlichen amorphen Körnchen aus, welcher schon durch siedendes Wasser zersetzt wird und die Elemente von Cr_2O_3, NH_3, 12 HO in sich enthält. Bei der Einwirkung von Säuren auf diesen violetten Körper entsteht eine neue Reihe von Salzen, die Fremy als *Roseochromsalze* bezeichnet und welche im Allgemeinen die Zusammensetzung Cr_2O_3, 4 NH_3, 3 A haben, wo A = 1 Aeq. Säure (beispielsweise giebt Fremy für die Bildung des schwefels. Roseochromsalzes aus jenem unlöslichen violetten Körper die Gleichung : $4 (Cr_2O_3, NH_3) + 12 SO_3 = 3 (Cr_2O_3, 3 SO_3) + Cr_2O_3, 4 NH_3, 3 SO_3$). Die Roseochromsalze entstehen auch bei Einwirkung concentrirter Säuren auf die löslichen Verbindungen, die sich, wie oben angegeben, mittelst Alkohol aus den violett-rosenrothen, durch Einwirkung von Metachromoxyd auf eine Mischung von Ammoniak und Ammoniaksalz entstehenden Flüssigkeiten ausfällen lassen. Die Lösungen der Roseochromsalze sind fast rein rosenroth; am leichtesten unter diesen Salzen krystallisirt das salzs. Salz, Cr_2O_3, 4 NH_3, 3 HCl, welches aus saurer Flüssigkeit in Regulär-Octaëdern krystallisirt (es bildet mit Platin- und mit Quecksilberchlorid krystallisirbare Doppelsalze). Reines Wasser zersetzt dieses salzs. Salz; es ent- Chromoxyd.

Chromoxyd. steht dabei ein in rhombischen Prismen krystallisirendes und ein anderes viel löslicheres Salz; in diesen beiden Salzen scheinen eigenthümliche ammoniakalische Chrombasen enthalten zu sein, und Fremy vermuthet, es mögen, analog wie dies bei den ammoniakalischen Kobaltbasen der Fall ist, verschiedene, die Elemente von Chromoxyd und Ammoniak in verschiedenem Verhältnifs enthaltende Chrombasen existiren.

Nach J. Dowling u. W. Plunkett (1) ist phosphors. Chromoxyd, durch Fällen einer Chromchloridlösung mit gewöhnlichem phosphors. Natron als ein bläulichgrüner, nach dem Trocknen grüner amorpher Niederschlag erhalten, leichtlöslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure, aus den Lösungen in Säuren durch Ammoniak und Schwefelammonium unverändert fällbar, löslich in kalten wässerigen fixen Alkalien, aus welchen Lösungen es sich bei dem Kochen ausscheidet. Dowling u. Plunkett heben hervor, dafs die Phosphorsäure in dieser Verbindung leicht übersehen werden kann.

Chroms. Salze. Nach Vohl (2) bildet sich bei dem Erhitzen von Chromoxyd mit salpeters. Bleioxyd chroms. Bleioxyd, und läfst sich chroms. Bleioxyd, das zu organischen Analysen gebraucht und in welchem die Chromsäure theilweise reducirt wurde, durch Befeuchten mit Salpetersäure und nachheriges Glühen wieder herstellen.

Chroms. Magnesia $MgO, CrO_3 + 7 HO$ ist, wie Grailich (3) nach den Messungen von Murmann bestätigt, mit dem Bittersalz isomorph; an den Krystallen sind die vorherrschenden Flächen $\infty P . \frac{P}{2}$; es ist $\infty P : \infty P = 89^0 26'$, $\infty P : \frac{P}{2} = 129^0 11'$, das Verhältnifs der Neben-

(1) Chem. Gas. 1858, 220; J. pr. Chem. LXXVI, 256. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVI, 127; Dingl. pol. J. CXLIX, 318; Chem. Centr. 1858, 544. — (3) Wien. Acad. Ber. XXVII, 174.

axen zur Hauptaxe = 1 : 0,9901 : 0,5735. Ferner sind die Krystalle des *chroms. Magnesia-Ammoniaks* $MgO, CrO_3 + NH_4O, CrO_3 + 6 HO$ mit denen des entsprechenden schwefels. Doppelsalzes isomorph; an ersteren, monoklinometrischen Combinationen mit den Flächen ∞ P . (∞ P ∞) . 0 P . + P . − P . (P∞) . + 2 P ∞ u. a., wurde das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,8041 : 1 : 0,4870, der Winkel der geneigten Axen = 73°29', die Neigung ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 108°29', 0 P : ∞P = 103°20', 0 P : + 2 P ∞ = 116°28', 0 P : (P ∞) = 154°42' bestimmt.

Chromacichlorid.

Wird ein wasserfreies Gemenge gleicher Aequivalente Chromsäure und Eisenchlorid in einem Retörtchen erwärmt, so geht, nach Geuther (1), zuerst Chromacichlorid CrO_2Cl über, bei stärkerer Hitze sublimirt Eisenchlorid und im Rückstande bleibt Eisenoxyd. Das Acichlorid bildet sich entsprechend der Gleichung : $Fe_2Cl_3 + 3 CrO_3 = Fe_2O_3 + 3 CrO_2Cl$; Geuther betrachtet diese Bildungsweise des Acichlorids (nach welcher dasselbe leicht in gröfseren Mengen dargestellt werden kann) als dafür sprechend, dafs dasselbe nicht als CrO_2Cl, sondern als $CrCl_3, 2 CrO_3$ zu betrachten sei. In ähnlicher Weise lassen sich Molybdän- und Wolframacichlorid darstellen, welche sich, wenn Eisenchlorid in dem zugeschmolzenen Ende einer Glasröhre, in deren Mitte Molybdän- oder Wolframsäure zum Glühen erhitzt ist, zum Verdampfen gebracht wird, durch Einwirkung des Chlorids auf die Säure (an deren Stelle dann sich Eisenoxyd vorfindet) bilden und in dem kälteren Theile der Röhre verdichten. — Das s. g. chroms. Chlorkalium $KCl, 2 CrO_3$ kann auch betrachtet werden als $KO, CrO_3 + CrO_2Cl$ und läfst sich aus einfach-chroms. Kali und Chromacichlorid in diesem Verbindungsverhältnifs darstellen durch Lösen des

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 239; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 381; Chem. Centr. 1858, 689.

ersteren in mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuertem Wasser, allmäligen Zusatz des Acichlorids, und Krystallisirenlassen.

Vanadin und Verbindungen desselben.

A. Schafarik (1) hat Untersuchungen über einige Vanadinverbindungen und die Stellung des Vanadins im chemischen Systeme veröffentlicht. Das Material zu seinen Untersuchungen war nach Patera's Verfahren (2) aus Joachimsthaler Uranerzen gewonnen und bestand zum Theil aus unreinen vanadins. Erden, zum Theil aus unreinem gerbs. Vanadinoxyd. Die durch Verpuffen dieses Materials mit dem gleichen Gewichte eines Gemenges von gleichviel Soda und Natronsalpeter erhaltene Masse wurde ausgekocht und die filtrirte und concentrirte Lösung durch Chlorammonium gefällt; dem sich ausscheidenden vanadins. Ammoniak war schwerlösliches saures wolframs. Ammoniak beigemengt (die gleichzeitig vorhandene Molybdänsäure wurde nicht mit ausgefällt). Zur Reinigung der durch Rösten dieses Niederschlags erhaltenen unreinen Vanadinsäure fand es Schafarik am Besten, dieselbe fein zerrieben mit kleinen Portionen Schwefelsäurehydrat, das mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, nahe bei Siedehitze anhaltend und wiederholt zu digeriren, so lange die Flüssigkeit noch gefärbt wird, wo eine rothbraune Lösung von schwefels. Vanadinsäure entsteht und ein Gemenge von Wolframsäure und Wolframoxyd ungelöst bleibt, dann die rothbraune Lösung entweder (wenn nur in Metallgefäfsen gearbeitet wurde) direct einzudampfen und den Rückstand zu glühen, oder sie durch Erwärmen mit reiner Oxalsäure (nicht mit Weingeist) in blaues schwefels. Vanadinoxyd überzuführen, bis zum beginnenden Verdampfen der freien Säure einzuengen und abzukühlen, den bald entstehenden blaugrünen

(1) Wien. Acad. Ber. XXXIII, 1; Ann. Ch. Pharm. CIX, 84; J. pr. Chem. LXXVI, 142; Chem. Centr. 1859, 97; Ann. ch. phys. [3] LV, 479; Rép. chim. pure I, 292. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 377.

Krystallbrei von schwefels. Vanadinoxyd abzupressen, mit wasserfreiem Weingeist zu waschen, zu trocknen und zu glühen (die Mutterlauge giebt mit Ammoniak gefällt Vanadinoxydhydrat, das mit Salpetersäure behandelt auch Vanadinsäure liefert). Die reinste Vanadinsäure erhielt Schafarik durch Zersetzung des Vanadinchlorids mit Wasser; sie schmolz leicht zu dunkelbrauner Flüssigkeit und erstarrte zu langen glänzenden rothbraunen Nadeln; ihr spec. Gew. ergab sich = 3,472 u. 3,510. Das aus diesen Bestimmungen des spec. Gew. folgende spec. Volum (26,5) kommt nicht dem von WO_3 und MoO_3 (1) nahe, sondern dem von AsO_3, SbO_3 und BiO_3; Schafarik hebt es hervor, dafs nach dem spec. Volum der Säure das Vanadin sich nicht, wie nach den chemischen Verhältnissen, zu Molybdän und Wolfram, sondern zu den Metallen der Arsengruppe stellt; ferner, dafs das spec. Vol. von VO_3 auch dem von AsO_5 nahe kommt, und er glaubt hierin eine Erklärung dafür sehen zu dürfen, dafs das Vanadinbleierz mit der Formel $3\,(3\,PbO, VO_3) + PbCl$ mit dem Kampylit $3\,(3\,PbO, AsO_5) + PbCl$ und den dem letzteren analogen Mineralien isomorph ist (2). — Durch Glühen der fein zerriebenen und mit gleichviel Kienrufs gemischten Säure im Wasserstoffstrom, dann im Kohlensäurestrom, zuletzt in zugeleitetem Chlorgas wurde Vanadinchlorid VCl_3 (3) dargestellt; das zunächst erhaltene, durch Spuren von Vanadinsäure (da alle Feuchtigkeit zu beseitigen unmöglich war) dunkelroth

Vanadin und Verbindungen desselben.

(1) Das spec. Gew. der Molybdänsäure bestimmte Schafarik zu 4,428 u. 4,370. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 872 f. Schafarik spricht sich gegen die von Kenngott aufgestellte Ansicht aus, das Vanadinbleierz sei wohl als $3\,(3\,PbO, VO_5) + PbCl$ zu betrachten. — (3) Vanadinsuboxyd VO wird in Chlorgas geglüht zu Chlorid und Säure ($3\,VO + 6\,Cl = 2\,VCl_3 + VO_3$); es bildet sich kein Oxychlorid. Auch bei dem Destilliren eines geschmolzenen Gemenges von zweifach-vanadins. Natron und Chlornatrium mit rauchender Schwefelsäure (hierbei entstand nur schwefels. Vanadinoxyd) und bei dem Glühen von Vanadinoxyden mit Kohle in Chlorgas wurde kein Oxychlorid erhalten.

Vanadin und Verbindungen desselben. gefärbte Chlorid gab für sich oder über Quecksilber rectificirt das reine Chlorid als eine klare, leicht bewegliche, tiefgelbe Flüssigkeit, die an der Luft starke zinnoberrothe Dämpfe bildet, durch Zusatz von wenig Wasser blutroth und dick wird (beim Erhitzen tritt dann Reduction zu blauem Vanadinchlorür VCl_2 ein), mit viel Wasser aber eine klare blafsgelbe Lösung bildet (diese hinterläfst bei dem Verdampfen rothe pulverige Vanadinsäure). Das Vanadinchlorid siedet bei 127°, ergab bei 20° das spec. Gew. 1,764, die Dampfdichte 6,41 (für eine Condensation von VCl_3 auf 4 Vol. berechnet die letztere sich zu 6,06). Bezüglich dessen, was Schafarik über das spec. Vol. des Vanadinchlorids im flüssigen Zustand erörtert, verweisen wir auf die Abhandlung. — Vanadinbromid VBr_3 wird wie das Chlorid erhalten; es krystallisirt in tiefbraunen, metallisch blau schillernden Nadeln. — Berzelius' Angabe, dafs mit Ammoniak gesättigtes Vanadinchlorid bei dem Glühen in Ammoniakgas einen silberweifsen Metallspiegel gebe, fand Schafarik nicht bestätigt; er erhielt eine dunkelbraune, schwach metallisch schimmernde, bei dem Schmelzen mit Kali reichlich Ammoniak entwickelnde Masse (vgl. unten, S. 169 f.). Als Vanadinsäure im stärksten Feuer eines Windofens 2 Stunden lang im Wasserstoffstrom geglüht wurde, ging der gröfsere Theil derselben in eine rein schwarze erdige, aus Suboxyd VO und reducirtem Vanadin bestehende Masse über; der kleinere Theil war zu einer lichtgrauen mikrokrystallinischen Substanz geworden, welche Schafarik als reducirtes Vanadin betrachtet. Durch Erhitzen von Vanadinsäure mit Kalium erhielt er eine in Bromdampf nur zum kleineren Theil verbrennende Substanz. Am sichersten gelang die Darstellung von reducirtem Vanadin bei dem Durchleiten von mit Vanadinchloriddampf beladenem Wasserstoffgas durch rothglühende Glasröhren; das Metall scheidet sich theilweise aus als eine die Wandung der Röhre fest bekleidende tief-eisengraue, bräunlich-metallglänzende, am Glase spiegelnde, innen krystallinische

Vanadin und Verbindungen desselben.

Rinde, theils als Haufwerk schwarzer und brauner Krystallblättchen und als schimmerndes Pulver (in kleiner Menge bilden sich röthliche durchsichtige Blättchen und ein weifser fettglänzender krystallinischer Anflug, beide wohl niedrigere Chlorstufen). Das Vanadin wird durch selbst sehr verdünnte Salpetersäure in der Wärme leicht unter Gasentwicklung zu blauem salpeters. Salz gelöst. Das spec. Gew. des grofsblätterig krystallisirten Metalls wurde = 3,64 etwa gefunden, wonach sein spec. Volum dem des Antimons nahe käme, von dem des Wolframs und des Molybdäns aber sehr verschieden wäre. — Bezüglich der Stellung, welche dem Vanadin unter den Elementen anzuweisen ist, kommt Schafarik nicht zu einem festen Resultat; was die Betrachtungen betrifft, welche er hierüber anregt, verweisen wir auf die Abhandlung.

Die Krystallformen mehrerer vanadins. Salze, zum Theil von noch nicht genauer ermittelter Zusammensetzung, wurden von Grailich (1) beschrieben.

Uhrlaub (2) hat Untersuchungen über die Verbindungen des Vanadins mit Stickstoff mitgetheilt. Vanadinchlorid-Ammoniak (3) wird, in einem Strom von trockenem Ammoniakgas gelinde erhitzt, zu Chlorammonium und einer schwarzen Masse, die durch Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser isolirt und über Schwefelsäure im leeren Raum getrocknet wurde; dieselbe entwickelt bei Luftzutritt

(1) Krystallographisch-chemische Untersuchungen (vgl. S. 3), 196. — (2) Pogg. Ann. CIII, 134; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 378; Chem. Centr. 1858, 166. — (3) Als Ausgangspunkt für die Darstellung desselben diente Vanadinsäure, die aus Bohnerz von Haverloh am Harze (vgl. Jahresber. f. 1851, 349) gewonnen und durch Lösen in Schwefelsäure, Zusatz von Flufssäure, Erhitzen und Eindampfen zur Trockne von Kieselsäure befreit war. Durch Reduction dieser Säure mittelst Wasserstoff dargestelltes Vanadinsuboxyd wurde mit Kienrufs gemengt im Chlorstrom geglüht; zu dem so erhaltenen Vanadinchlorid VCl_3 wurde Ammoniakgas geleitet bis es zu einer weifsen unkrystallinischen Masse erstarrte.

erhitzt Ammoniak und oxydirt sich, bei dem Schmelzen mit Kalihydrat und bei Behandlung mit unterchlorigs. Natron giebt sie Stickstoffreaction, durch Salpetersäure wird sie nicht bei gewöhnlicher Temperatur aber lebhaft bei dem Erwärmen oxydirt. Die Zusammensetzung der bei möglichst niedriger Temperatur dargestellten schwarzen Masse war nahezu VN (84,2 bis 84,5 pC. Vanadin wurden darin gefunden); bei höheren Temperaturen entstehen stickstoffärmere Verbindungen oder Gemenge solcher mit der ersteren Verbindung. Eine dieser ähnliche Substanz von der Zusammensetzung V_2N wurde in derselben Weise bei schwacher Glühhitze, eine Substanz von der Zusammensetzung V_3N bei noch höherer Temperatur erhalten. Diese Stickstoffverbindungen des Vanadins werden durch Ammoniakgas bei Weifsglühhitze zu Vanadin reducirt. Ammoniakgas wirkt auf Vanadinsäure ähnlich wie auf Molybdänsäure (1) ein; auch bei dem Glühen des Vanadinsuboxyds in Ammoniakgas werden nachweisbare Mengen Stickstoff aufgenommen.

Manganverbindungen. Das zuerst von Pierre (2) erhaltene, dann von Marignac (3) untersuchte *schwefels. Manganoxydul-Kali* MnO, $SO_3 + KO, SO_3 + 4\ HO$ ist auch, mit gleichem Resultat, von C. v. Hauer (4) analysirt und von Schabus (5) krystallographisch bestimmt worden. In annähernder Uebereinstimmung mit Marignac's Resultaten fand Schabus an diesen monoklinometrischen Krystallen, welche er (die von Marignac als P angenommene Pyramide als $^1/_2$ P deutend) als $\infty P \infty . \infty P . \infty P 3 . (\infty P \infty) . 0 P . + ^1/_2 P . - ^1/_2 P . + P \infty . - P \infty . (P \infty)$ bestimmte, die Neigung $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 78°0′, $0 P : \infty P \infty = 95°36′$, $\infty P \infty : + P \infty = 146°54′$, $\infty P \infty$:

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 194, 196. — (2) Ann. ch. phys. [3] XVI, 239; J. pr. Chem. XXXVII, 486. — (3) Jahresber. f. 1856, 381. — (4) J. pr. Chem. LXXIV, 431. — (5) Wien. Acad. Ber. XXIX, 441.

— P ∞ = 149°58′, 0 P : (P ∞) = 116°30′, das Verhältniſs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 0,4962 : 0,6157 : 1, den Winkel der geneigten Axen = 84°24′; unvollkommene Spaltbarkeit fand er parallel ∞P∞.

H. Rose (1) hat Untersuchungen über die Lösungen der Manganoxydsalze mitgetheilt. Das Manganoxyd, welches eine so schwache Base ist daſs viele seiner Salze durch Wasser zersetzt werden und sich überhaupt nicht in Lösung erhalten lassen, erhält durch die Verbindung mit Phosphorsäure eine gröſsere Beständigkeit und wird dadurch gegen die Ausscheidung durch Wasser geschützt. Wir müssen bezüglich der Einzelnheiten, welche Rose über das Verhalten der Lösung des phosphors. Manganoxyds anführt, auf die Abhandlung verweisen; diese Lösung hat, wie die Lösungen des Manganoxyds in Sauerstoffsäuren überhaupt, eine der der Uebermangansäure so ähnliche Purpurfarbe, daſs sie für eine beständigere Modification der Uebermangansäure gehalten wurde. Die Lösung des dem Manganoxyd entsprechenden Chlorids ist bekanntlich im concentrirten Zustand schwarzbraun; diese Färbung dauert auch bei Zusatz syrupartiger Phosphorsäure fort, geht aber bei der Verdünnung mit Wasser in Purpurfarbe über. Rose hebt noch hervor, daſs W. Crum's Reaction auf Mangan (Purpurfärbung bei Zusatz eines Manganoxydulsalzes zu mit Bleihyperoxyd erhitzter Salpetersäure) nicht auf der Bildung von Uebermangansäure, sondern auf der von Manganoxyd beruht. Manganoxydsalze.

Nach Cloëz und Guignet (2) wirkt übermangans. Kali auf viele stickstoffhaltige Verbindungen in der Art ein, daſs salpeters. Kali gebildet wird. Ueberschüssiges Ammo- Uebermangans. Kali.

(1) Pogg. Ann. CV, 289; Chem. Centr. 1859, 12; J. pr. Chem. LXXVI, 115; Chem. Gaz. 1859, 101; Rép. chim. pure I, 239; Anzeige Berl. Acad. Ber. 1858, 519. — (2) Compt. rend. XLVII, 710; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 378; Dingl. pol. J. CL, 419.

Uebermangans. Kali. niak bildet in der Kälte salpetrigs. Kali; wirkt aber das übermangans. Kali im Ueberschufs und bei Siedehitze ein, so wird das zuerst entstehende salpetrigs. Salz zu salpeters. umgewandelt. Anilin reducirt das übermangans. Kali sofort und mit beträchtlicher Wärmeentwicklung, unter Bildung von kohlens. und oxals. und nur Spuren von salpeters. Kali. Chinin wirkt auf übermangans. Kali schon in der Kälte, vollständig erst bei Siedehitze ein, unter Bildung von kohlens. und salpeters. Kali und dem Kalisalz einer anscheinend neuen, noch nicht genauer untersuchten Säure. Auf Cinchonin wirkt das übermangans. Kali schwieriger ein als auf Chinin. Uebermangans. Kali wird durch Cyan sofort schon in der Kälte reducirt, ebenso durch Cyanwasserstoffsäure und Cyankalium; es entsteht salpeters. Kali. Schwefel und Cyan enthaltende Verbindungen geben schwefels. und salpeters. Kali. Nitroprussidnatrium wird leicht unter Bildung von salpeters. Kali oxydirt. Ferrocyankalium wird zu Ferridcyankalium umgewandelt und dieses nicht weiter verändert. Harnstoff wird nur äufserst schwierig oxydirt und bei tagelangem Kochen bildet sich nur sehr wenig salpeters. Kali. Auf Leim wirkt übermangans. Kali schon in der Kälte leicht ein, unter Bildung von kohlens. und etwas salpeters. Kali und einem eigenthümlichen, bei 200 bis 300° sich roth färbenden Salz. Mehrere Nitroverbindungen, z. B. Pyroxylin, Nitronaphtalin und Nitrobenzol, geben bei dem Kochen mit übermangans. Kali salpeters. Kali (das Nitronaphtalin gleichzeitig auch phtals. Kali, das Nitrobenzol ein in grofsen rhombischen Blättern krystallisirendes Salz einer in kaltem Wasser wenig löslichen, noch nicht näher untersuchten Säure). — Cloëz und Guignet führen noch — als Beleg dafür, wie wenig sich das Verhalten einer Substanz gegen übermangans. Kali voraussehen lasse — an, dafs gefälltes und nach dem Auswaschen bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Chromoxyd das übermangans. Kali schon in der Kälte, und bei dem Sieden innerhalb weniger Minuten, unter Bildung von chroms. Kali reducirt.

A. Loir (1) hat mitgetheilt, dafs sich fast in allen von ihm untersuchten Sorten Messing Arsen nachweisen liefs. — Auf das Vorkommen von Arsen in Steinkohle und Braunkohle hatte Daubrée schon 1851 aufmerksam gemacht (2). Später hatte Vohl (3) mitgetheilt, dafs bei der Destillation von bituminösem Schiefer von Linz am Rhein, zum Zweck der Gewinnung von Kohlenwasserstoffen zur Beleuchtung u. a., sich in dem mit der Retorte verbundenen Rohr krystallinische Krusten ansetzen, welche gröfstentheils aus arseniger Säure neben Schwefelarsen und metallischem Arsen bestehen. Daubrée (4) hat jetzt angegeben, dafs bei der Destillation des bituminösen Kalksteins, welcher mit (gleichfalls arsenhaltiger) Braunkohle wechselnd bei Lobsann im Elsafs vorkommt, sich in den die flüchtigen Oele ableitenden Röhren ein fast nur aus metallischem Arsen bestehender Absatz bildet, und etwas Arsen auch noch in die so gewonnenen Oele übergeht; Daubrée schätzt den Arsengehalt des bituminösen Kalksteins zu 0,0001 pC. Arsen.

F. Ulrich (5) beschrieb äufserlich rhombische ($\infty P . \infty \overset{o}{P} \infty . m \overset{o}{P} \infty$), innerlich anscheinend aus Regulär-Octaëdern bestehende Krystalle von arseniger Säure, welche (selten) als Röstproduct der Rammelsberger Erze auf der Hütte zu Oker am Harz beobachtet wurden. Arsenige Säure.

Bezüglich Fresenius' und Mohr's widersprechenden Angaben (6) darüber, ob arsenigs. Alkalisalze in wässeriger Lösung bei Zutritt von Luft zu arsens. werden, bemerkt H. Croft (7), dafs ein Arsensäuregehalt solcher Flüssigkeiten nicht geradezu aus der Farbe des mit salpeters. Silberoxyd hervorgebrachten Niederschlages ersehen

(1) Compt. rend. XLVII, 126; J. pr. Chem. LXXV, 121; Dingl. pol. J. CXLIX, 317. — (2) Jahresber. f. 1851, 358; vgl. auch Jahresber. f. 1853, 760 u. 783. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCVII, 17. — (4) Compt. rend. XLVII, 959; Instit. 1858, 416; Ann. min. (5) XIV, 472. — (5) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. XI, 261. — (6) Jahresber. f. 1855, 382. — (7) Chem. Gaz. 1858, 121.

Arsenige Säure. werden kann, sofern dieser, auch wenn neben der arsenigen Säure bis zu 5 pC. Arsensäure zugegen sind, rein canariengelb ausfällt. Wird aus solchem Niederschlag das arsenigs. Silberoxyd durch vorsichtig (damit nicht auch das arsens. Silberoxyd gelöst werde) zugesetzte verdünnte Salpetersäure oder besser durch (überschüssig anwendbare) Essigsäure ausgezogen, so bleibt an der Farbe erkennbares arsens. Silberoxyd zurück. Nach Croft's Versuchen hat unter den angegebenen Umständen eine Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure in der That statt, doch nur innerhalb sehr beschränkter Grenzen (nach 3wöchentlichem Stehen alkalischer Lösungen von arseniger Säure an der Luft schienen nur 2 bis 3 pC. derselben zu Arsensäure umgewandelt zu sein).

W. Wallace (1) hat, im Anschluſs an frühere Versuche (2), das Verhalten der arsenigen Säure zu Chlorarsen und eine aus beiden Substanzen sich bildende, als *chlorarsenige Säure* bezeichnete Verbindung untersucht. Wird gepulverte arsenige Säure portionenweise zu siedendem Chlorarsen gesetzt, so löst sich erstere, bis die Flüssigkeit gleiche Aequivalente beider Körper enthält. Eine gleiche Lösung wird durch Zuleiten von Chlorwasserstoffgas zu arseniger Säure, bis letztere verschwunden ist, erhalten (es findet dabei beträchtliche Wärmeentwickelung statt). Wird die Lösung von arseniger Säure in Chlorarsen bis zu beginnendem Schäumen destillirt, so scheidet sich bei dem Erkalten des Rückstandes die chlorarsenige Säure als eine zähe Masse von der Zusammensetzung $AsCl_3$, $2 AsO_3$ oder AsO_2Cl aus. Dieselbe ist durchscheinend, bräunlich, raucht etwas an der Luft und absorbirt Sauerstoff aus derselben, schäumt bei starkem Erhitzen, wobei Chlorarsen sich verflüchtigt und bei der Sublimationstemperatur

(1) Phil. Mag. [4] XVI, 358; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 60; Instit. 1859, 128. — (2) Jahresber. f. 1852, 382.

der arsenigen Säure ein glasiger harter Rückstand AsO_2Cl, $2AsO_3$ bleibt. Sie entsteht auch, wenn Chlorarsen mit einer zur vollständigen Lösung desselben unzureichenden Menge Wasser behandelt wird. Nach mehrtägigem Stehen einer Lösung von Chlorarsen in möglichst wenig Wasser (16 Aeq.) beginnt die Bildung kleiner stern- oder prehnitartig verwachsener weifser Krystallnadeln von der Zusammensetzung AsO_2Cl, 2HO (die Mutterlauge giebt noch mehr derselben nach Zusatz von Chlornatrium). Die chlorarsenige Säure verbindet sich mit Chlormetallen; eine Verbindung mit Chlorammonium wurde erhalten durch Versetzen von wässerigem Chlorarsen mit so viel concentrirter Salzsäure, dafs die Ausscheidung von chlorarseniger Säure verhindert war, und Zusatz eines Stücks Chlorammonium zu der Flüssigkeit, wo zuerst Krystalle des letzteren Salzes, nach einigen Tagen weifse faserige Nadeln AsO_2Cl, $2NH_4Cl$ (nach dem Trocknen über Schwefelsäure; das frische Salz scheint noch 1 HO zu enthalten) sich ausschieden. — Wallace erwähnt noch, dafs eine Lösung von Chlorarsen in Wasser oder von arseniger Säure in concentrirter Salzsäure auf Zusatz von Vitriolöl reines Chlorarsen ausscheidet (1) (er empfiehlt, das letztere so darzustellen), während dem auf Zusatz von Chlorcalcium sich ausscheidenden Chlorarsen etwas chlorarsenige Säure beigemischt ist. Arsenige Säure.

F. Field (2) hat über die arsens. Salze von Baryt, Kalk und Magnesia, namentlich die Löslichkeit derselben, und die Trennung des Arsens von anderen Körpern Mittheilungen gemacht. Der aus ammoniakalischer Lösung von Arsensäure durch Chlorbaryum gefällte dreifach-basische arsens. Baryt wird etwas über 100° vollkommen wasserfrei; er ist in ammoniakhaltigem Wasser fast unlöslich (3), löslicher in reinem Wasser und noch mehr in Arsensäure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 630. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XI, 6; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 737. — (3) Field empfiehlt, in gewissen Fällen das Arsen als arsens. Baryt zu bestimmen. Mineralien, welche

Arsensäure. Chlorammoniumlösung (vgl. unten). Auch arsens. Magnesia und arsens. Kalk sind in hinlänglich mit Ammoniak versetzter Flüssigkeit fast unlöslich. Das Doppelsalz von Kalk und Ammoniak erhält man leicht durch Zusatz eines grofsen Ueberschusses von Ammoniak und dreifach-basischem arsens. Ammoniak zu Chlorcalcium; es krystallisirt bei Anwendung verdünnter Lösungen in grofsen Nadeln, bei Anwendung concentrirter Lösungen scheidet es sich als weifser krystallinischer Niederschlag aus; bei 100° getrocknet ist es $2CaO, NH_4O, AsO_5 + HO$, gegen 140° wird es wasserfrei. Field bespricht noch, wie die Arsensäure vorzugsweise als arsens. Magnesia-Ammoniak bestimmt werden kann, und dafs, wie schon H. Rose hervorgehoben, bei dem Glühen dieses Doppelsalzes sich Arsen verflüchtigt; er bestätigt, dafs nach Rose's Vorschrift (1) Arsen von Antimon in Form jenes Doppelsalzes getrennt werden kann. — Es gaben ab 10 Th. der nachstehend genannten Salze an *a* 2000 Th. reines Wasser, *b* 2000 Th. Chlorammoniumlösung (100 Th. Chlorammonium enthaltend), *c* eine Mischung von 1800 Th. Wasser mit 200 Th. Ammoniakflüssigkeit von 0,880 spec. Gew., bei 48stündigem Zusammenstehen in der Kälte :

	$2MgO, NH_4O, AsO_5, HO$	$2CaO, NH_4O, AsO_5, HO$	$3BaO, AsO_5$
a	0,28	0,40	1,10
b	1,90	8,30	3,85
c	0,14	0,02	0,06

Antimon. Im Jahresberichte f. 1855, S. 382 f., wurde besprochen, dafs nach Beobachtungen von Gore und von Böttger electrolytisch abgeschiedenes Antimon besondere Eigenschaften zeigen kann. Ueber diesen Gegenstand haben diese beiden Forscher nun weitere Mittheilungen gemacht.

Arsen, Nickel und Schwefel enthalten, werden oxydirt in Lösung gebracht; aus der sauren Lösung fällt auf Zusatz von Chlorbaryum schwefels. Baryt, aus dem Filtrat nach Zusatz von stark überschüssigem Ammoniak arsens. Baryt nieder und das Nickel bleibt gelöst. — (1) Ausführl. Handb. d. analyt. Chem. II, 426.

Antimon.

Nach Gore (1) zeigt das aus einer Lösung von 5 Th. Brechweinstein und 5 Th. Weinsäure in einer Mischung von 2 Th. Salzsäure und 30 Th. Wasser electrolytisch abgeschiedene Antimon eine silbergraue rauhe Oberfläche, strahlig - krystallinische Structur, das spec. Gew. = 6,55 etwa; das aus einer Lösung von 3 bis 4 Th. Brechweinstein und 1 Th. gewöhnlichem Chlorantimon abgeschiedene hingegen Farbe und Ansehen wie polirter Stahl, amorphen Bruch, das spec. Gew. 5,78. Das amorphe Antimon verhält sich in Säuren und Alkalien electropositiv gegen das krystallinische, und ist gegen letzteres auch thermoelectrisch positiv; beide Varietäten reduciren aus Silberlösung Silber. Das amorph wie das krystallinisch auf electrolytischem Wege abgeschiedene Antimon zeigt Spannung der Oberfläche, so dafs die Metallstücke oft nach allen Richtungen zerspringen. Aber nur die amorphe Varietät zeigt die Eigenthümlichkeit, bei dem Schlagen oder Erhitzen eine Molecularumwandlung zu erleiden, wobei Wärme frei wird (welche bei massiven Stücken die Temperatur bis über die Schmelzhitze des Zinns steigern kann), etwas Chlorantimon und ein Gas ausgetrieben werden, die Farbe mehr grau, der Bruch körnig und das spec. Gewicht erhöht wird. Amorphes Antimon läfst sich durch vorsichtiges Zerreiben dünner Stücke unter kaltem Wasser ohne Abänderung seiner Eigenschaften als feines Pulver erhalten. Chlorantimon hängt demselben sehr hartnäckig an.

Böttger (2) theilt nicht die Ansicht, dafs die Explodirbarkeit, welche das electrolytisch abgeschiedene Antimon zeigen kann, auf einer Molecularumlagerung beruhe. Ein

(1) Chem. Gaz. 1858, 59; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 246; aus Proceed. of the London R. Soc. IX, 70 in Pogg. Ann. CIII, 486; Chem. Centr. 1858, 400; ausführlicher Phil. Mag. [4] XVI, 441, aus Phil. Trans. f. 1858, Part I. — (2) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1856-1857, 21; Pogg. Ann. CIV, 292; J. pr. Chem. LXXIII, 484; Chem. Centr. 1858, 519; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 247.

Antimon. Antimon, welches diese Eigenschaft sehr auffallend zeigt, erhält man nach ihm durch die Zerlegung des officinellen Chlorantimons von 1,35 spec. Gew. mittelst einer schwach und möglichst constant wirkenden Batterie, unter Anwendung eines gröfseren Stücks Antimon als positiven und einer Reihe dünner Kupferdrähte als negativen Polendes, an welchen letzteren sich das Antimon in Form silberglänzender Stängelchen abscheidet. Das so abgeschiedene Antimon zerstäubt beim Ritzen unter starker Wärmeentwickelung (wobei, wie auch er fand, die Temperatur bis über die Schmelzhitze des Zinns steigen kann) und gleichzeitigem Verdampfen erheblicher Mengen von wasserfreiem Chlorantimon; ebenso bei dem Durchgehen eines stärkeren electrischen Stroms und bei dem Erhitzen auf 200°. Explosives Antimon liefs sich ohne Verlust dieser Eigenschaft ein halbes Jahr lang aufbewahren. Wird solches Antimon in kaltem Wasser geritzt, so zerbröckelt es, doch ohne Temperaturerhöhung oder Gasentwicklung; wird es in Wasser von 75° geritzt, so zerfällt es unter starkem Zischen in kleinere Stücke und das Wasser enthält nun freie Salzsäure und suspendirtes Antimonoxychlorid. Nach Böttger beruht die Explodirbarkeit von solchem Antimon nicht etwa auf einem Eisengehalt des Metalles, auch nicht auf dem Gehalt an einem festen Antimonwasserstoff (wie er früher angenommen hatte); wohl aber steht nach ihm diese Eigenschaft mit dem (3 bis 6 pC. betragenden) Gehalt an Chlorantimon in Verbindung. Dafs dies nicht dem electrolytisch ausgeschiedenen Metall nur mechanisch beigemengt ist, geht daraus hervor, dafs letzteres sich in kaltem Wasser zerkleinern läfst, ohne die explosive Eigenschaft zu verlieren und ohne das Wasser zu trüben oder zu säuren. Explosives Antimon kann nur aus stark angesäuerter Chlorantimonlösung gewonnen werden. Trennt man in solcher Flüssigkeit die, sonst wie oben angegeben beschaffenen, Polenden mittelst einer porösen Thonzelle, so wird kein explosives Metall erhalten.

Antimon.

Auch Gore fand bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen (1), dafs die Cohäsion des explodirbaren Antimons aufgehoben werden kann, ohne dafs die Explodirbarkeit dabei verloren geht, und dafs das explodirbare Metall gepulvert bei der Umwandlung nahezu eben so viel Wärme frei werden läfst, wie massive Stücke. Die Umwandlung und das sie begleitende Freiwerden von Wärme beginnt zwischen 76 und 88°, ist bei höherer Temperatur beschleunigt, und vollendet sich etwas über 100° ganz plötzlich. Die spec. Wärme des explodirbaren Metalls fand Gore = 0,06312, die des allmälig umgewandelten Metalls nicht merklich verschieden, die des rasch umgewandelten = 0,0543. Der bei der Umwandlung auftretende Dampf wird durch einen Gehalt des Metalls an Chlorantimon verursacht; er tritt nur bei rascher, von stärkerer Wärmeentwicklung begleiteter Umwandlung auf. Den Gehalt an Chlorantimon zeigt nicht blofs das aus gewöhnlicher salzs. Antimonoxydlösung oder einer Mischung derselben mit Brechweinstein ausgeschiedene, die Verunreinigungen der Lösung enthaltende explodirbare Metall, sondern auch das aus einer Lösung von reinem Antimonoxyd in (zu $^{3}/_{4}$ damit gesättigter) reiner Salzsäure an Platinblech (unter Anwendung von Antimon als positivem Polende) ausgeschiedene Metall (letzteres ergab in 2 Analysen 93,36 u. 93,51 pC. Sb, 5,98 u. 6,03 $SbCl_3$, 0,46 u. 0,21 ClH nebst einer Spur Wasser). Das explodirbare Antimon giebt den Gehalt an Chlorantimon an Lösungsmittel nur sehr langsam ab; rascher das umgewandelte Metall. Gore hält jetzt das explodirbare Antimon für eine durch schwache Verwandtschaft zusammengehaltene Verbindung von Antimon und saurem salzs. Dreifach-Chlorantimon, deren allmälige Umwandlung in einer Umlagerung der Molecule bestehe, bei welcher die zusammenhaltende

(1) Chem. Gaz. 1858, 354; Phil. Mag. [4] XVI, 456; Ann. Ch. Pharm. CIX, 208.

Verwandtschaft geschwächt und Wärme entwickelt werde, bei deren plötzlicher Umwandlung aber die freiwerdende Wärme theilweise Zersetzung bewirke. — Explodirbares Antimon wurde durch die Einwirkung von Licht nicht verändert. Graues (nicht explodirbares) Antimon an Quecksilber abgeschieden, bildete mit diesem eine taigige Verbindung; amorphes (explodirbares) Antimon verband sich unter denselben Umständen mit Quecksilber nicht. Bei der Electrolyse einer sauren Lösung von Fluorantimon schied sich graues krystallinisches, nicht explodirbares Metall aus.

Selenverbindungen des Antimons.

G. Hofacker (1) hat die dem Schlippe'schen Salze entsprechende Selenverbindung dargestellt. Er schmolz 3 Aeq. NaO, CO_2, 1 Aeq. $SbSe_3$ (2), 3 Aeq. Se und Kohlenpulver in einem bis auf eine kleine Oeffnung lutirten hessischen Tiegel zusammen, kochte die gepulverte Masse (3 NaSe, $SbSe_3$) mit Wasser und 2 Aeq. Se, decantirte nach dem Lösen des Selens die klare Flüssigkeit und dampfte sie, stets bei möglichstem Luftabschlufs, zur Krystallisation ein. So, oder auch durch Ueberschichten der Lösung mit wasserfreiem Alkohol, wurden durchsichtige orangegelbe Krystalle der Verbindung 3 NaSe, $SbSe_5$ + 18 HO erhalten, welche ganz die Formen des Schlippe'schen Salzes zeigten; an der Luft wurden diese Krystalle sehr rasch hyacinthroth und bedeckten sie sich dann mit einem grauen krystallinischen Pulver. Bei vorsichtigem Zusatz von heifser Salzsäure zu der Lösung dieser Verbindung in ausgekochtem Wasser wurde *Fünffach-Selenantimon* als braunes Pulver gefällt, gemengt mit etwas freiem Selen, das durch die Einwirkung der Luft aus dem sich gleichzeitig entwickelnden Selenwasserstoff ausgeschieden war. — Durch

(1) Ann. Ch. Pharm. CVII, 6; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 358; Chem. Centr. 1858, 725. — (2) Durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Sb mit 3 Aeq. Se war das *Dreifach-Selenantimon* als eine bleigraue metallische, auf dem Bruch spiefsige Structur zeigende Masse erhalten worden.

Kochen von 1 Aeq. der Verbindung 3 NaS, SbS_3 mit 2 Aeq. Selen und Krystallisirenlassen bei Luftabschlufs wurden gelbe Krystalle von der Form des Schlippe'schen Salzes und der Zusammensetzung 3NaS, SbS_3Se_2 + 18HO erhalten — Schlippe'sches Salz, worin der Schwefel theilweise durch Selen ersetzt ist.

Wismuthverbindungen.

Zur raschen Darstellung von Wismuthhyperoxyd empfiehlt R. Böttger (1), in Natronhydrat, welches in einer eisernen Schale bei Glühhitze ruhig fliefst, allmälig unter stetem Umrühren basisch-salpeters. Wismuthoxyd einzutragen, dann mit dem Erhitzen und Umrühren noch fortzufahren bis die Masse fast schwarz oder schwarzbraun ist, die ausgegossene und gepulverte Masse mit Wasser auszukochen, das ungelöst bleibende röthlichbraune Pulver mit kalter verdünnter Salpetersäure zu digeriren, auszuwaschen und zu trocknen.

Nach J. Löwe (2) findet Zersetzung des officinellen basisch-salpeters. Wismuthoxyds bei dem Auswaschen mit kaltem Wasser nicht statt, wenn letzteres salpeters. Ammoniak ($^1/_{500}$) gelöst enthält; heifses Wasser wirkt auch bei Gehalt an diesem Salz zersetzend. Um alles in neutralem salpeters. Wismuthoxyd enthaltene Wismuth in der Form von basischem Salz zu erhalten, dampft Löwe, nach Zusatz der richtigen Menge Wasser zu jenem Salz, die über dem ausgeschiedenen basischen Salz stehende saure Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit etwas mehr Wasser, dampft wieder ein, und wiederholt dies, bis der im Wasserbade getrocknete Rückstand nicht mehr nach Salpetersäure riecht; so wird eine, dem durch heifses Wasser gefällten basisch-salpeters. Wismuthoxyd ganz ähnliche, weifse, lockere, deutlich krystal-

(1) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1856-1857, 80; J. pr. Chem. LXXIII, 494; Dingl. pol. J. CXLVIII, 370. — (2) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1856-1857, 68; J. pr. Chem. LXXIV, 341; Chem. Centr. 1858, 886.

linische Salzmasse erhalten, welche 80,5 pC. Wismuthoxyd ergab.

Zink. Ueber das Schwarzfärben und Hochätzen des Zinks hat R. Böttger (1) Mittheilungen gemacht. Zur Hervorbringung intensiv schwarzer Schriftzüge auf blankem Zink fand er am geeignetsten eine durch Lösen von 2 Th. krystallisirtem salpeters. Kupferoxyd und 3 Th. krystallisirtem Kupferchlorid in 64 Th. Wasser bereitete und noch mit 8 Th. Salzsäure von 1,1 spec. Gew. versetzte Flüssigkeit; wird Zink, welches mit dieser Flüssigkeit beschrieben ist, nach raschem Abwaschen und Trocknen in höchst verdünnte Salpetersäure gelegt, so löst sich das blanke Zink und die Schriftzüge bleiben erhaben stehen.

Zinkoxyd. Nach F. C. Weber (2) setzt sich in den Zinkdestillir-öfen an dem vorderen Ende der Muffel aufserhalb manchmal eine Masse kleiner nadelförmiger Krystalle ab, die bald braun, bald grün gefärbt sind, theils dem regulären, theils dem hexagonalen System angehören; braune Krystalle ergaben 97,84 pC. ZnO, 1,52 Fe_2O_3, Spuren von CaO und CdO, grüne 98,45 pC. ZnO, 0,24 Fe_2O_3, 1,46 CaO. — Hexagonale Krystalle von Zinkoxyd, das sich als Ofenproduct gebildet hatte, untersuchte krystallographisch W. H. Miller (3).

Cadmiumverbindungen. Wie Grailich (4) mittheilt, krystallisirt das wasserfreie *Jodcadmium* in hexagonalen Tafeln 0 P . P . ∞P; 0 P : P = 130°9′, P : ∞P = 139°51′; Spaltbarkeit parallel 0 P.

Von den Doppelsalzen des Chlorcadmiums mit anderen Chlormetallen, welche Hauer (5) dargestellt hatte, hat Grailich (6) mehrere bezüglich ihrer krystallographischen und optischen Eigenschaften genauer untersucht. Er fand

(1) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1856-1857, 33; J. pr. Chem. LXXIII, 496. — (2) Aus d. Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure II, 128 in Dingl. pol. J. CXLVIII, 466; Jahrb. Min. 1859, 82. — (3) Phil. Mag. [4] XVI, 292. — (4) Wien. Acad. Ber. XXVII, 181. — (5) Jahresber. f. 1855, 392 ff.; f. 1856, 393. — (6) Krystallographisch-optische Untersuchungen (vgl. S. 3), 87 ff.

für 2 CdCl + CaCl + 7 HO monoklinometrische Krystallform (∞P . (∞P∞) . ∞P∞ . (∞P 3) . ∞P $\frac{3}{2}$. — P; ∞P : ∞P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 123°48′, — P : ∞P∞ = 134°0′, — P : ∞P = 119°57′, — P : — P = 92°0′; ausgezeichnete Spaltbarkeit nach (∞P∞) und ∞P∞, häufige Zwillingsbildung mit ∞P∞ als Zusammensetzungsfläche); für die, nicht vollständig zu bestimmenden, Krystalle von 2 CdCl + SrCl + 7 HO gleichfalls monoklinometrische Form; für 2 CdCl + MgCl + 12 HO rhombische Form (∞P . ∞$\bar{P}$2 . ∞$\bar{P}$∞ . ∞$\mathring{P}$∞ . P; ∞P : ∞P = 84°48′, P : ∞P = 114°16′); für CdCl + 2 NiCl + 12 HO hexagonale Form (∞P . ∞P2 . 0P . P; P : ∞P = 143°35′); für 2 CdCl + NiCl + 12 HO rhombische Form (∞P . ∞$\mathring{P}$∞ . ∞$\bar{P}$∞ . P . $\mathring{P}$∞; ∞P : ∞P = 84°46′, P : ∞P = 114°30′); für 2 CdCl + CoCl + 12 HO dieselbe Form (nur $\mathring{P}$∞ wurde daran nicht beobachtet) und dieselben Winkel.

Veranlafst durch Dumas' Angaben über das Atomgewicht des Zinns (1) hat auch Vlaanderen über diesen Gegenstand Untersuchungen angestellt, welche von G. J. Mulder (2) mitgetheilt worden sind. Vlaanderen führte Oxydations- und Reductionsversuche, und in Gefäfsen von verschiedenem Material, aus. Es ergaben sich die Resultate: Das Atomgewicht des Zinns ist höher als 58; es scheint 59, oder nahezu diese Zahl zu sein. Die als die fehlerfreiesten betrachteten Versuche, bei welchen in Platingefäfsen geglühtes Zinnoxyd in einem Porcellanschiffchen mittelst Wasserstoff reducirt wurde, gaben Sn = 59,04 u. 59,12. Bei den Versuchen, wo Zinn in Glas- oder Porcellangefäfsen oxydirt und geglüht wurde, hielt das Zinnoxyd noch Salpetersäure zurück; bei allzustarkem Erhitzen des Zinnoxyds in Platingefäfsen wird das Platin erheblich ange- Zinn.

(1) Jahresber. f. 1857, 84. — (2) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, II Deel, 2. Stuk, Onderzoekingen 150.

griffen, und je nach dem Grad der angewendeten Hitze können die Resultate dadurch unsicher werden.

Zinnverbindungen.

H. Rose (1) hat, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen über die Unterschiede der beiden isomeren Modificationen des Zinnoxyds (2), Mittheilungen gemacht über das Verhalten ihrer Lösungen in Salzsäure bei der Destillation. Bei der Destillation einer wässerigen Lösung von Zinnchlorid oder Zinnchloridhydrat (salzs. Lösung von Oxyd *a* nach Rose's Bezeichnung) geht zuerst mit dem Wasser etwas Salzsäure über, dann Zinnchlorid, und es bleibt etwas Zinnoxyd zurück; Zusatz concentrirter Schwefelsäure hindert die Verflüchtigung des Zinnchlorids nicht und zersetzt dasselbe nicht, und bei dem Abdampfen bis zur Verflüchtigung der Schwefelsäure verdampft mit letzterer auch wasserfreies Zinnchlorid, und etwas schwefels. Zinnoxyd bleibt zurück; selbst ein Zusatz von Salpetersäure hindert die Verflüchtigung des Zinnchlorids nicht, und während zuerst mit den Wasserdämpfen Zinnchlorid und Salpetersäure übergehen, verdampft bei stärkerem Erhitzen wasserfreies Zinnchlorid, und etwas Zinnoxyd bleibt zurück. Wird hingegen die reine salzs. Lösung des (mittelst Salpetersäure und metallischen Zinns erhaltenen) Oxyds *b* der Destillation unterworfen, so trübt sie sich, und es geht zuerst nur Salzsäure und erst, wenn der Retortenrückstand fast trocken geworden ist, etwas Zinnchlorid über; die mit vieler Salzsäure versetzte Lösung verhält sich ebenso; auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure entsteht sofort ein dicker Niederschlag und bei der Destillation geht nur Salzsäure und zuletzt Schwefelsäure über, während schwefels. Zinnoxyd zurückbleibt; auch nach Zusatz von Salpetersäure geht bei der Destillation erst, wenn der Rückstand in der Retorte

(1) Berl. Acad. Ber. 1858, 621; Chem. Centr. 1859, 46; J. pr. Chem. LXXVI, 137; Instit. 1859, 155; Chem. Gaz. 1859, 111; ausführlicher Pogg. Ann. CV, 564. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 439.

ganz dick geworden, eine geringe Menge Zinnchlorid über. Rose deutet diese Verschiedenheiten dahin, dafs die erstere Lösung (des Oxydes *a* in Salzsäure) wirklich Zinnchlorid, die andere (des Oxydes *b*) nur salzs. Zinnoxyd enthalte (1).

Ueber Fluorzinndoppelsalze vgl. S. 144.

Das Aequivalentgewicht des Blei's bestimmte Marignac (2) durch Ermittlung, wieviel Silber zur Zersetzung eines bekannten Gewichtes Chlorblei (das durch Umkrystallisiren gereinigt und bei 200° getrocknet war) erforderlich ist. (Läfst man wässeriges salpeters. Silberoxyd auf festes Chlorblei einwirken, so geht die Zersetzung nur langsam vor sich und die Einwirkung des Lichtes mufs sorgfältigst abgehalten werden, da sonst das bereits gefällte Chlorsilber Blei.

(1) Rose hat vergleichungsweise auch das Verhalten der salzs. Lösungen der Oxyde einiger anderer electronegativer Metalle, namentlich des Antimons und des Arsens, bei der Destillation untersucht. — Bei der Destillation einer Lösung von Antimonoxyd oder Schwefelantimon in Salzsäure geht zuerst mit den Wasserdämpfen Salzsäure über und später Dreifach-Chlorantimon, und zuletzt verflüchtigt sich letzteres wasserfrei. Bei der Destillation einer mit Salpetersäure versetzten salzs. Lösung werden Salzsäure und Salpetersäure, aber kein Antimon verflüchtigt, bis zuletzt, wo nach dem Entweichen aller Salpetersäure eine geringe Menge von Fünffach-Chlorantimon übergeht. — Bei der Destillation einer salzs. Lösung von arseniger Säure wird, wenn dieselbe concentrirt zu werden beginnt, Chlorarsen verflüchtigt. Die Verflüchtigung des Chlorarsens tritt gleich im Anfang der Destillation ein, wenn die Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt ist (vgl. Jahresber. f. 1851, 630), und dauert so lange bis die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt; die rückständige Schwefelsäure enthält dann noch viel arsenige Säure. Bei der Destillation einer salzs. Lösung arseniger Säure, die mit Salpetersäure oder chlors. Kali versetzt ist oder in welche Chlor geleitet wurde, verflüchtigt sich kein Arsen; auch nicht bei der Destillation einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Arsensäure (nur zuletzt gehen Spuren von Chlorarsen über) oder eben solcher auch noch mit concentrirter Schwefelsäure versetzter Flüssigkeit. Rose verbreitet sich über die Vorsichtsmafsregeln, welche, wenn zur Nachweisung des Arsens in Vergiftungsfällen es als Chlorarsen abdestillirt werden soll, beachtet werden müssen, damit es, namentlich wenn es als Arsensäure organischer Substanz beigemischt war, vollständig verflüchtigt werde. — (2) In der S. 121 angef. Abhandl.

etwas Chlor entwickeln und dieses eine neue Menge Silber fällen würde; die Vollendung der Fällung mufs in der Kälte vorgenommen werden, da das Chlorsilber in einer heifsen Lösung von salpeters. Bleioxyd etwas löslich ist.) Vier Versuche ergaben Pb = 103,46 bis 103,57, im Mittel = 103,52.

Bleioxyd. Grailich (1) hat krystallinisches Bleioxyd, bei der Silbergewinnung auf einem Harzer Hüttenwerk entstanden, untersucht : feine durchsichtige schwefelgelbe Blättchen von 8,02 spec. Gew., an welchen namentlich unter dem Mikroscop Streifungen bemerkbar sind, die einen Rhombus von 97° und 83° und gerade Abstumpfung der spitzen Winkel desselben bilden.

Bleisalze. G. J. Mulder (2) hat, meistens von Vlaanderen ausgeführte, Analysen verschiedener Bleiweifse mitgetheilt, die in den letzten 5 Jahren in holländischen Fabriken bereitet waren. Unter 27 Proben enthielten zwei 2, zehn $2^1/_2$, sieben 3 und acht 4 Aeq. einfach-kohlens. Bleioxyd auf 1 Aeq. Bleioxydhydrat.

Nach J. Löwe (3) löst sich schwefels. Bleioxyd in wässerigem unterschwefligs. Natron, in Folge der Bildung von unterschwefligs. Bleioxyd-Natron. Die Lösung scheidet an der Luft etwas Schwefelblei ab, ebenso beim Sieden, doch verhältnifsmäfsig nur wenig; Säuren fällen aus ihr unter Zersetzung des Lösungsmittels wieder schwefels. Bleioxyd gemengt mit freiem Schwefel.

Mennige und Bleihyperoxyd. Aus essigs. Bleioxyd durch Zink ausgefälltes und gut ausgewaschenes Blei wird nach Schönbein (4), wenn in einem lufthaltigen Kolben den Dämpfen von wässerigem Ammoniak ausgesetzt, bald mit einem röthlichgelben Ueber-

(1) Wien. Acad. Ber. XXVIII, 282; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 409. — (2) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, I Deel, 2. Stuk, Onderz. 69. — (3) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1856-1857, 78; J. pr. Chem. LXXIV, 348. — (4) Aus d. Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel I in J. pr. Chem. LXXIV, 328.

zug bedeckt, welcher aus Mennige und kohlens. Bleioxyd besteht; das Mengenverhältnifs dieser beiden Producte war sehr wechselnd. Levol (1) betrachtet es nach neueren, an frühere Beobachtungen von ihm (2) sich anschliefsenden Versuchen als wahrscheinlich, dafs die Bildung von Mennige, welche auch in dem Inneren einer gebrauchten Kapelle unter dem Einflufs von Luft, Feuchtigkeit und Licht bei gewöhnlicher Temperatur allmälig statt finden kann, darauf beruhe, dafs die Masse einer solchen Kapelle bis zu einem gewissen Grade durchscheinend sei. Mennige und Bleihyperoxyd.

Böttger (3) fand, dafs durch wiederholtes Behandeln von frisch bereitetem, noch feuchtem kohlens. Bleioxyd mit Chlorkalklösung bei Siedehitze und nachheriges längeres Auswaschen mit heifsem Wasser Bleihyperoxyd frei von Chlorblei erhalten werden kann, und dafs auch frischgefälltes Chlorblei durch Behandlung mit Chlorkalk-Lösung in der Siedehitze leicht vollständig zu Bleihyperoxyd umgewandelt werden kann. Als einfachstes Verfahren zur Darstellung des letzteren empfiehlt er, eine concentrirte (nicht zuvor angesäuerte) Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd mit einer zur vollständigen Zersetzung des Bleisalzes unzureichenden Menge einer frisch bereiteten klaren Chlorkalklösung in der Siedehitze zu versetzen, noch einige Zeit zu erhitzen, und nach Entfernung der Flüssigkeit von dem Niederschlag letzteren noch wiederholt mit frischer Chlorkalklösung zu erhitzen, bis er dunkelbraun geworden ist; das so gewonnene Hyperoxyd ist körnig krystallinisch, läfst sich leicht auswaschen und chlorfrei erhalten.

Schönbein (4) hat Mittheilungen über die Verbindbarkeit metallischer Hyperoxyde, namentlich des Bleihyper-

(1) J. pharm. [3] XXXIV, 358. — (2) Jahresber. f. 1854, 361. — (3) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1856-1857, 29; J. pr. Chem. LXXIII, 492; Dingl. pol. J. CXLVIII, 369. — (4) Aus d. Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel I in J. pr. Chem. LXXIV, 325; Chem. Centr. 1858, 778.

Mennige und Bleihyperoxyd. oxyds, mit Säuren gemacht. Die bei dem Schütteln von Mennige mit kalter concentrirter Essigsäure sich bildende klare Lösung, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig Bleihyperoxyd ausscheidet, ist bei etwa — 18° beständig; Verdünnung mit Wasser bewirkt, wie Erwärmen, Ausscheiden von Hyperoxyd. Diese Lösung der Mennige enthält essigs. Bleioxyd und essigs. Bleihyperoxyd; durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure, unter Umrühren und bis eben kein weiterer Niederschlag entsteht, erhält man eine farblose Flüssigkeit, die nur Hyperoxyd gelöst enthält, welches sich bei — 18° nicht, bei gewöhnlicher Temperatur langsam (schneller, wenn die Flüssigkeit verdünnt ist oder freie Schwefelsäure oder Salpetersäure enthält; nicht bei Gegenwart von Phosphorsäure), beim Sieden sowie beim Zusatz von Alkalien rasch ausscheidet. Aus der Lösung der Mennige in Essigsäure fällen Alkalien nicht unveränderte Mennige, sondern ein gelbrothes Gemenge von Bleioxyd und Hyperoxyd (durch den Gehalt an letzterem bläut dies Gemenge Guajaktinctur und Jodkaliumstärkekleister, was Mennige nicht thut), welches sich in Essigsäure wieder zu einer der ursprünglichen gleichen Flüssigkeit löst. Reines gewöhnliches Bleihyperoxyd löst sich nicht in Essigsäure; Schönbein nimmt zwei verschiedene Zustände, einen löslichen und einen unlöslichen, dieses Hyperoxyds an. Beide Lösungen, die der Mennige und die des Bleihyperoxyds in Essigsäure, wirken so stark oxydirend wie freier ozonisirter Sauerstoff. — Wird eine frisch bereitete Mennigelösung mit so viel schwefels. Manganoxydul versetzt, daſs kein Niederschlag von schwefels. Bleioxyd mehr erfolgt, so enthält die abfiltrirte tief rothbraune Flüssigkeit neben essigs. Manganoxydul essigs. Manganhyperoxyd. Letzteres wird auch in Lösung erhalten durch Zersetzung einer reinen essigs. Lösung von Bleihyperoxyd mittelst schwefels. Manganoxyduls. Die essigs. Lösung des Manganhyperoxyds scheidet in der Kälte nur äuſserst langsam, beim Kochen rascher Manganhyperoxyd ab; auch sie wirkt stark oxydi-

rend, doch weniger energisch als die Bleihyperoxydlösung. — Mäfsig concentrirte Phosphorsäure giebt bei dem Schütteln mit Mennige eine farblose, stark oxydirend wirkende Lösung, aus welcher das Bleioxyd durch Schwefelsäure ausgefällt werden kann; die auf diese Art, oder durch Schütteln von Mennige mit einer Mischung von Phosphorsäure und Schwefelsäure im richtigen Verhältnifs, dargestellte phosphors. Lösung von Bleihyperoxyd verliert in der Kälte nur sehr langsam, in der Siedehitze rascher unter Sauerstoffentwicklung, ohne dafs sich Hyperoxyd ausschiede, ihre oxydirenden Eigenschaften. — Auch wässerige Arsensäure und Weinsäure bilden mit Mennige Lösungen, welche vorübergehend oxydirende Eigenschaften zeigen. — Nicht nur das durch Electrolyse von wässerigem schwefels. oder salpeters. Silberoxyd dargestellte, sondern auch das durch Einwirkung von Ozon auf Silber bereitete reine Silberhyperoxyd löst sich in Salpetersäure zu tiefbrauner Flüssigkeit, die in der Kälte lange unzersetzt bleibt, bei starkem Verdünnen mit Wasser Silberhyperoxyd ausscheidet, beim Erwärmen zu salpeters. Silberoxyd und freiem Sauerstoff zersetzt wird.

Mennige und Bleihyperoxyd.

Eisen.

Ueber das Krystallinischwerden von Reifeisen, welches lange zur Rüstung eines Gutofens in einer Porcellanfabrik verwendet und hier nur wenig erheblichen Temperaturänderungen aber oft wiederholt starker Spannung ausgesetzt gewesen war, sind Erfahrungen bekannt geworden (1). — Ueber die Krystallisation des Roheisens hat J. F. L. Hausmann (2) Bemerkungen veröffentlicht; wir heben hier nur hervor, dafs er bestätigt, es können bei den verschiedenen Abänderungen des weifsen Roheisens, mit Ausnahme des Spiegeleisens und des luckigen Flosses, ganz ähnliche regulär-krystallinische Bildungen, wie bei grauem

(1) Aus d. bayrischen Kunst- u. Gewerbeblatt 1858, 185 in Dingl. pol. J. CXLVIII, 157. — (2) Nachrichten von d. Univ. u. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1858, Nr. 10, 109; Instit. 1858, 297.

Roheisen, vorkommen, und dafs er fand, gewöhnliches weifses Roheisen nehme, längere Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt, ein ganz ähnliches grofsblätteriges Gefüge mit dreifachem rechtwinkeligem Blätterdurchgange an, wie Stabeisen unter denselben Umständen.

Eisenverbindungen. Nach H. Sainte-Claire Deville und H. Caron (1) läfst sich eine Legirung aus gleichen Aequivalenten Zinn und Eisen darstellen, die aus der Lösung in überschüssigem Zinn in glänzenden breiten Blättern auskrystallisirt und durch Salzsäure nur wenig angegriffen wird. Genauere Angaben darüber liegen noch nicht vor.

Nach Reinsch (2) ist das bei Auflösen von verzinntem Eisenblech (nicht von Eisen und von Zinn zusammen, aber in getrennten Stücken) sich entwickelnde Gas reich an Eisenwasserstoff; die Flamme desselben ist bläulich mit braunroth gefärbter Spitze, und setzt an Porcellan gelbe eisenhaltige Flecken ab.

Nach Hempel (3) gehen manche Reductionserscheinungen, welche durch ein Eisenoxydulsalz nicht bewirkt werden, bei Mitwirkung von Alkali vor sich. Platinchlorid, mit Eisenvitriol und Natronlauge und dann mit Salzsäure versetzt, giebt einen guten Platinmohr. Aus der Lösung von Quecksilberchlorid (und ebenso aus der von schwefels. oder salpeters. Quecksilberoxyd nach Zusatz von hinlänglich viel Chlornatrium) wird bei Behandlung derselben mit Eisenvitriol, Natron und Schwefelsäure alles Quecksilber als Chlorür ausgeschieden, und Hempel empfiehlt eine hierauf sich gründende Bestimmung des Quecksilbers. Wird Jodsäurelösung mit Eisenvitriol und Natronlauge ver-

(1) In der S. 1 angef. Abhandl. — (2) N. Jahrb. Pharm. IX, 9; Dupasquier's frühere Angaben über Eisenwasserstoff vgl. J. pharm. [3] I, 391; Ann. Ch. Pharm. XLIV, 264, und Schlofsberger u. Fresenius' Beleuchtung derselben Ann. Ch. Pharm. LI, 413. — (3) Ann. Ch. Pharm. CVII, 97; J. pr. Chem. LXXV, 382; Dingl. pol. J. CXLIX, 444.

setzt, so zeigt das Filtrat bei Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure Freiwerden von Jod (Chloroform wird bei dem Schütteln mit dieser Flüssigkeit tief-roth gefärbt); die Jodsäure wird durch das Eisenoxydulhydrat zu Jod reducirt, welches mit dem überschüssigen Alkali jods. Natron und Jodnatrium bildet und auf Zusatz von Schwefelsäure wieder frei wird.

Eisenverbindungen.

Nach einer Angabe in J. Müller's Lehrb. d. Physik, 5. Aufl., II, 39 wird das zwischen den Polen eines Hufeisenmagnets sich anhängende Bündel Eisenfeile, mit Wasser befeuchtet und dann (stets zwischen den Magnetpolen befindlich) durch Erhitzen zum Glühen theilweise oxydirt, zu einer compacten, bleibend magnetischen Masse. C. Bley (1) hat angegeben, dafs feines Eisenpulver, welches einem Magneten anhängt, durch eine genäherte Flamme zum Glühen kommt, das dann auch nach Entfernung der Flamme durch die ganze Masse des Eisenpulvers sich verbreitet, wobei letzteres zu Eisenoxydoxydul von derselben Form wird, welches auch noch vom Magnet entfernt polar-magnetische Eigenschaften zeigt. Nach Magnus (2) wird manchmal als Eisen, welches mittelst Wasserstoff reducirtes sei (3), mechanisch äufsert fein (anscheinend durch Feilen) zertheiltes (4) verkauft; dieses Eisenpulver entzündet sich weder von selbst an der Luft, noch bei Annäherung eines brennenden Körpers, aber an den Polen eines Magnets

(1) Arch. Pharm. [2] XCIII, 24. — (2) Aus d. Verhandl. deutscher Naturforscher zu Carlsruhe (1858) in N. Rep. Pharm. VII, 472; Dingl. pol. J. CLI, 397; J. pharm. [3] XXXIV, 392 mitgetheilt. — (3) Ein Bericht von Gaultier de Claubry über Burin du Buisson' Verfahren, reducirtes Eisen für den medicinischen Gebrauch im Grofsen darzustellen, vgl. in Dingl. pol. J. CLI, 280, aus d. Bull. de la Soc. d'Encouragement, October 1858, 633; Chem. Centr. 1859, 215. — (4) Nach Buchner's d. ä. Untersuchung (Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 215) scheint in Tyrol fabricirtes, im Handel sehr verbreitetes Ferrum alkoholisatum kein weiches Schmiedeeisen zu sein.

Eisenverbindungen.

schwebend entzündet es sich bei Annäherung einer Flamme, und die Verbrennung verbreitet sich in ihm rasch.

Ueber die Winkel an, dem Eisenvitriol isomorphen, Krystallen von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Fe\\Zn\end{matrix}\right\}O, SO_3 + 7 HO$ und $\left.\begin{matrix}Fe\\Ni\end{matrix}\right\}O, SO_3 + 7 HO$ hat, nach Messungen von Murmann, Grailich (1) Mittheilungen gemacht. Dafs H. Schiff die spec. Gewichte mehrerer s. g. gemischter Vitriole untersucht hat, wurde schon S. 9 erwähnt.

Die Bildung von, an der Luft sich bläuendem phosphors. Eisenoxydul (Vivianit) im Thierkörper (an eisernen Nägeln in einem Straufsenmagen) war schon früher (2) von Schlofsberger nachgewiesen worden. Friedreich (3) fand 1856 in krankhafter menschlicher Lunge in hämorrhagischen Heerden blaue Gebilde, welche Scherer als phosphors. Eisenoxydul erkannte, und eine ähnliche Beobachtung machte Berlin (4). Schlofsberger hatte auch bereits vermuthet, die öfters beschriebene blaue Färbung des Eiters möge auf der Bildung von phosphors. Eisenoxydul beruhen, und H. Schiff (5) hat jetzt in blauem Eiter die Anwesenheit von Eisenoxydul, Eisenoxyd und Phosphorsäure nachgewiesen. Schlofsberger (6) hat eine Uebersicht über das, was bezüglich der Bildung von an der Luft sich bläuendem phosphors. Eisenoxydul im Thierkörper bekannt ist, gegeben.

A. Scheurer-Kestner hat über die salpeters. Verbindungen des Eisens Folgendes mitgetheilt (7). Salpetersäure

(1) Wien. Acad. Ber. XXVII, 172. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 443. Ueber die Bildung von Vivianit an Knochen und Zähnen, die lange in der Erde lagen, vgl. daselbst, ferner f. 1854, 858, f. 1855, 405. — (3) Virchow's Archiv X, 204. — (4) Holländ. Beitr. 1857, Hft. 4. — (5) Ann. Ch. Pharm. CVI, 108; J. pr. Chem. LXXIV, 72; J. pharm. [3] XXXIII, 417. — (6) N. Jahrb. Pharm. X, 81. — (7) Compt. rend. XLVII, 927; Instit. 1858, 419; Dingl. pol. J. CLI, 201. Ausführlich Ann. ch. phys. [3] LV, 330; im Ausz. J. pharm. [3] XXXV, 349. Vgl. Jahresber. f. 1850, 327, f. 1853, 371, und S. 112 dieses Jahresberichts.

von 1,034 spec. Gew. giebt mit Eisen nur salpeters. Eisenoxydul und Ammoniak; Säure von 1,073 spec. Gew. salpeters. Eisenoxydul, Eisenoxyd und Ammoniak; Säure von 1,115 spec. Gew. und mehr nur Oxydsalz und kein Ammoniak. Die Lösung enthält im letzteren Fall neben normalem Salz auch basische Salze, letztere in um so gröfserer Menge, je concentrirtere Säure in Anwendung kam. Das normale Salz Fe_2O_3, 3 NO_5 + 18 HO ist allein krystallisirbar; die basischen Salze Fe_2O_3, 2 NO_5 und Fe_2O_3, NO_5 sind es nicht und sie verhindern die Krystallisation des ersteren. Auf Zusatz von Salpetersäure wird nicht die Lösung des normalen Salzes (welche dadurch nur entfärbt wird), wohl aber die der basischen Salze gefällt. Durch Kochen mit Wasser werden die drei genannten Salze zersetzt; das normale Salz giebt dabei ein Salz 2 Fe_2O_3, NO_5, HO, Fe_2O_3, 2 NO_5 giebt ein Salz 3 Fe_2O_3, NO_5, 2 HO und Fe_2O_3, NO_5 giebt ein Salz 4 Fe_2O_3, NO_5, 3 HO.

L. Roussin (1) hat Untersuchungen über Verbindungen veröffentlicht, welche er als *Doppel-Nitrosulfurete des Eisens* bezeichnet. Wird Eisenchlorid oder schwefels. Eisenoxyd tropfenweise und unter stetem Umrühren zu einer Mischung der Lösungen von Schwefelammonium und salpetrigs. Kali gesetzt und dann zum Kochen erhitzt, so löst sich der zuerst entstandene Niederschlag fast vollständig; die, nachdem sie während einiger Minuten im Sieden erhalten wurde, von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirte intensiv gefärbte Flüssigkeit giebt bei dem Erkalten schwarze Krystalle und ist dann nur noch schwach gelblich gefärbt. Bei der Anwendung eines Eisenoxydulsalzes an der Stelle eines Eisenoxydsalzes ist der Vorgang derselbe, nur dafs sich dann kein Schwefel abscheidet, und wenn

Nitrosulfurete des Eisens.

(1) Ann. ch. phys. [3] LII, 285; J. pharm. [3] XXXIII, 241; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 219; im Ausz. Compt. rend. XLVI, 224; Instit. 1858, 59; Ann. Ch. Pharm. CVII, 120; J. pr. Chem. LXXIII, 252; Chem. Centr. 1858, 384.

Nitrosulfurete des Eisens.[1] noch etwas unzersetztes Schwefelammonium übrig ist, löst sich der zuerst entstandene Niederschlag bei dem Kochen vollständig. Die schwarzen Krystalle sind, wenn langsam gebildet, bis zu 2^{cm} lange Nadeln (schiefe rhombische Prismen), sehr schwer, löslich in etwa dem 2 fachen Gewicht siedenden Wassers, weniger löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Weingeist, Holzgeist, Amylalkohol und krystallisirbarer Essigsäure, nach allen Verhältnissen löslich in Aether und im Dampf desselben zerfliefsend; sie färben schon in geringer Menge ihre Lösungen sehr intensiv. Sie schmecken erst styptisch, dann anhaltend bitter; sie verändern sich, wenn aus alkalisch reagirender Lösung krystallisirt oder in schwach ammoniakhaltiger Luft aufbewahrt, nicht, aber wenn ihnen etwas Säure anhängt zersetzen sie sich allmälig unter Entwickelung röthlicher Dämpfe. Sie zersetzen sich zwischen 115 und 140° unter Ausstofsung röthlicher Dämpfe und Bildung eines aus Schwefel, schwefligs. und salpeters. Ammoniak bestehenden Niederschlags (nach Roussin's Annahme sind Stickoxyd, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure die primären Zersetzungsproducte); bei raschem Erhitzen zersetzen sie sich unter Abbrennen; der Rückstand enthält stets Schwefel und Eisen. Schwefel-, Salz- und Salpetersäure greifen concentrirt die schwarze Verbindung bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur heftig an; organische Säuren scheinen darauf nicht einzuwirken. Durch Ammoniak wird die schwarze Verbindung aus ihren Lösungen gefällt, auch durch Aetzkali, nicht aber oder doch viel langsamer durch Natron. Durch Chlor oder Jod wird sie unter Entwickelung von Stickoxyd, Bildung von Eisenchlorür oder Eisenjodür und Abscheidung von Schwefel zersetzt. Die in Lösung befindliche schwarze Verbindung wird auch durch übermangans. Kali zersetzt unter Abscheidung von Mangansesquioxyd, durch Bleihyperoxyd unter Bildung von salpeters. Bleioxyd und Schwefeleisen, durch Quecksilberoxyd unter Entwicklung von Stickoxydgas. Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff, Ferro-

und Ferridcyankalium, Gerbsäure wirken auf sie nicht ein und zeigen den Eisengehalt nicht an. Mit mehreren Metallsalzen giebt die schwarze Verbindung Niederschläge unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickoxydgas. Roussin fand für die schwarzen Krystalle die Zusammensetzung $Fe_3S_5H(NO_2)_2$; er betrachtet sie als Fe_2S_3, NO_2 + FeS, NO_2 + SH und bezeichnet sie als *Eisen-Dinitrosulfuret (binitrosulfure de fer).* — Concentrirte Lösungen ätzender fixer Alkalien verändern die schwarzen Krystalle in der Kälte nicht, aber gegen 100° entwickelt sich reichlich Ammoniak und Eisenoxydhydrat Fe_2O_3, HO scheidet sich als rothes krystallinisches Pulver aus; das Filtrat giebt grofse schwarze, sehr bitter schmeckende, in Wasser und in Alkohol leichtlösliche, in Aether unlösliche, gegen 120° sich zersetzende Krystalle, die nach Roussin Fe_2S_3, NO_2, 3 NaS sind und von ihm als *geschwefeltes Eisen-Natrium-Nitrosulfuret (nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium)* bezeichnet werden. Eine Lösung derselben wird durch Aetznatron nicht verändert, scheidet auf Zusatz von Kali oder Ammoniak krystallinische Verbindungen aus, wird durch Jod, Chlor oder Quecksilberoxyd unter Stickoxydentwicklung zersetzt, giebt mit mehreren Metallsalzen Niederschläge (theilweise unter Stickoxydentwicklung), wird durch Schwefelammonium, Gerbsäure, Ferrocyankalium nicht verändert, durch Ferridcyankalium unter Stickoxydentwicklung und Bildung von Berlinerblau zersetzt, giebt mit Säuren einen röthlichen flockigen, sich leicht zersetzenden und bei dem Auswaschen stets Schwefelwasserstoff abgebenden Niederschlag, welcher nach Roussin wahrscheinlich Fe_2S_3, NO_2, 4 HS ist und von ihm als *geschwefeltes Eisen-Nitrosulfuret (nitrosulfure sulfuré de fer)* bezeichnet wird. — Wird eine Lösung des s. g. geschwefelten Eisen-Natrium-Nitrosulfurets in der Siedehitze durch Säuren gefällt, so scheidet sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein schwerer schwarzer Körper, nach Roussin *Eisen-Nitrosulfuret* Fe_2S_3, NO_2, ab, welcher unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether

Nitrosulfurete des Eisens.

Nitrosulfurete des Eisens. ist, trocken sich langsam unter Entwicklung von Stickoxyd und Zurücklassung von Schwefeleisen zersetzt, frisch bereitet und getrocknet mittelst eines glühenden Körpers entzündet werden kann und wie Zunder verglimmt, sich in ätzenden Alkalien unter Ausscheidung von etwas Eisenoxyd löst, und in Schwefelalkalimetallen unter Bildung neuer Verbindungen leicht löslich ist. So wird durch Eindampfen seiner Lösung in Schwefelnatrium bei 100°, Behandeln des Rückstands mit Alkohol oder Aether und Krystallisirenlassen der vom überschüssigen Schwefelnatrium getrennten Lösung eine Verbindung erhalten, welche (durch Umkrystallisiren in wässeriger Lösung über Schwefelsäure gereinigt) grofse rothe (im reflectirten Lichte schwarze) Prismen Fe_2S_3, NO_2, NaS, HO bildet, in Wasser, in Alkohol und in Aether sich leicht unter intensiv-rother Färbung, nicht aber in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff löst, und sich mit Metallsalzen umsetzt, so dafs das Metall an die Stelle des Natriums in ihr tritt (von den so entstehenden Niederschlägen zersetzen sich einige, z. B. der mit salpeters. Silberoxyd hervorgebrachte, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickoxydentwicklung, während andere, wie die mit Blei-, Zink- oder Kobaltsalzen hervorgebrachten, beständiger sind). — Roussin vergleicht die hier beschriebenen Verbindungen den eisenhaltigen Doppelcyanüren, und das Verhalten des Schwefels und Stickoxyds in den ersteren dem des Cyans in den letzteren. Er vergleicht die s. g. Nitrosulfurete auch den Nitroprussid-Verbindungen, und ist der Ansicht, in den ersteren sei Schwefel an der Stelle von Cyan in den letzteren enthalten. Darüber, dafs sich die Nitrosulfuret- und die Nitroprussid-Verbindungen in einander umwandeln lassen, giebt er Folgendes an. Bei der Einwirkung eines einfachen Cyansalzes (Cyankalium oder Cyanquecksilber) auf eine Nitrosulfuret-Verbindung verbindet sich alsbald der Schwefel der letzteren mit dem Metall des Cyansalzes, und das Cyan desselben wandelt die Nitrosulfuret-Verbindung in eine Nitroprussid-Verbindung um. Wird

Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Nitroprussidnatrium bis zur vollständigen Zerstörung des letzteren geleitet, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, filtrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft, so giebt der Rückstand an Alkohol oder Aether Eisen-Dinitrosulfuret ab. Wird eine frisch bereitete Mischung der Lösungen von salpetrigs. Kali und Eisenchlorid in zwei Hälften getheilt, die eine mit Cyankalium und die andere mit Schwefelammonium versetzt, jede zum Sieden erhitzt und filtrirt, so enthält das Filtrat von der einen Hälfte eine Nitroprussid-Verbindung, das von der anderen eine Nitrosulfuret-Verbindung.

Kupfer.

Eine Untersuchung von E. Odling und A. Dupré über die Verbreitung des Kupfers in der organischen Natur ist uns nur auszugsweise (1) bekannt geworden. Sie fanden Kupfer in Mehl, Stroh, Heu, Fleisch, Eiern, Käse u. a. als normalen Bestandtheil; in dem thierischen Organismus namentlich in der Leber und den Nieren verhältnifsmäfsig grofse Mengen dieses Metalls, in dem Blut aber nur Spuren davon. Aus der Leber konnte das Kupfer manchmal mittelst verdünnter Salzsäure oder selbst durch siedendes Wasser ausgezogen werden; im Allgemeinen mufs, damit das Kupfer durch Salzsäure gelöst werde, die organische Substanz vollständig eingeäschert sein. Odling und Dupré fällen das Kupfer aus seinen Lösungen durch Electrolyse.

Kupferverbindungen.

Bei sehr langem Zusammenstehen einer ammoniakalischen Lösung von schwefels. Kupferoxyd mit metallischem Kupfer in einer nicht ganz luftdicht verschlossenen Flasche bildet sich, wie O. L. Erdmann (2) nach König's Beobachtung mittheilt, ein gelbbrauner Niederschlag von Kupferoxydulhydrat; die unter diesen Umständen stets noch gebläute Flüssigkeit enthält dann auch reichliche Mengen salpetriger Säure (3).

(1) Instit. 1858, 28; aus Guy's Hospital Reports, October 1858 in Rép. chim. appliquée I, 180. — (2) J. pr. Chem. LXXV, 211; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 240. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 812.

Kupferverbindungen.

Nach Böttger (1) wird durch Digeriren des durch unvollkommene Fällung einer Kupfervitriollösung mittelst Aetzammoniak erhaltenen, gehörig ausgewaschenen, körnig krystallinischen grünen basischen Kupfersalzes (2) mit einer nicht zu schwachen Lösung von Aetzkali oder Aetznatron bei mittlerer Temperatur ein schön himmelblaues Kupferoxydhydrat erhalten, welches sich leicht auswaschen und trocknen läfst und, selbst im feuchten Zustand längere Zeit aufbewahrt, sich nicht verändert.

Der aus concentrirter kalter Lösung von s. g. schwefels. und Kupferoxyd-Ammoniak (durch Zusatz von Ammoniak zu etwas concentrirter Kupfervitriollösung erhalten) mittelst überschüssiger etwas starker Kali- oder Natronlauge ausgeschiedene (es fällt fast alles Kupferoxyd nieder) dichte lichtblaue Niederschlag von Kupferoxydhydrat läfst sich nach J. Löwe (3) leicht auswaschen (er wird durch Wasser von 30 bis 36° nicht verändert, in Wasser von 100° allmälig zu schwarzem Oxyd), ist dann alkalifrei und hat, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung CuO, HO.

Nach Wöhler (4) bildet sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Kupfer, welches in einer Glasröhre zum mäfsigen Glühen erhitzt ist, abfliefsendes farbloses durchsichtiges Kupferchlorür, während zugleich der glühende Theil der Glasröhre innen zu schön dunkelrothem Kupferoxydulglas wird.

Dafs das krystallisirte Kupferchlorid-Chlorammonium die Zusammensetzung CuCl, $NH_4Cl + 2HO$ hat, wurde durch Temme (5) bestätigt.

(1) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1856-1857, 28; J. pr. Chem. LXXIII, 491. — (2) Zur Darstellung desselben wird siedende Kupfervitriollösung mit Ammoniak versetzt, bis der Niederschlag eben bläuliche Nuance annehmen will. — (3) Dingl. pol. J. CXLIX, 270. — (4) Ann. Ch. Pharm. CV, 360; J. pr. Chem. LXXIV, 254; Chem. Centr. 1858, 400. — (5) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. X, 87.

Ueber die Bildung von basischem Kupferchlorid CuCl, 3 CuO + 4 HO (Atakamit) und verschiedenen schwefels. Kupferoxydsalzen in einem Kupferschmelzwerk in Chili, da wo Kupferoxyd der Einwirkung von schwefels. und salzs. Alkalien und von Feuchtigkeit lange bei erhöhter Temperatur ausgesetzt war, hat F. Field (1) Mittheilungen gemacht. Kupferverbindungen.

Ueber die Form der (triklinometrischen) Krystalle des unterschwefels. Kupferoxyds hat, nach Messungen von Murmann, Grailich (2) Mittheilungen gemacht.

H. Wurtz (3) empfahl, um schwefels. Kupferoxyd von schwefels. Eisenoxydul zu befreien, durch Kochen der Lösung mit etwas Bleihyperoxyd das Eisenoxydul in Eisenoxyd umzuwandeln, und sodann letzteres durch Kochen mit etwas kohlens. Baryt auszufällen; das Filtrat giebt eisenfreie Krystalle von Kupfervitriol. Dasselbe Verfahren wendet er an, um die schwefels. Salze anderer Basen RO, namentlich von Magnesia, Zinkoxyd u. a., eisenfrei zu machen. Schwefels. Eisenoxydul befreit er von einem Oxydgehalt durch Ausfällen des letzteren mittelst kohlens. Baryts (4).

Bezüglich des von Schweizer (5) entdeckten Vermögens des wässerigen Kupferoxyd-Ammoniaks, Cellulose und verschiedene Thiersubstanzen aufzulösen, hat J. Schlofsberger (6) die Resultate seiner Beobachtungen mitgetheilt. Wie er fand, wird die lösende oder aufquellende Wirkung des Kupferoxyd-Ammoniaks durch die Anwesenheit von

(1) Chem. Gaz. 1858, 430; J. pr. Chem. LXXVI, 255. — (2) Wien. Acad. Ber. XXVII, 171. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVI, 367; Chem. Gaz. 1859, 58; im Ausz. J. pharm. [3] XXXV, 115. — (4) Dieses Verfahren hatte Wurtz schon früher (New York Journal of Pharmacy I, 229) empfohlen, hier auch zur Befreiung des Eisenvitriols von schwefels. Eisenoxyd das Verfahren angegeben, die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit etwas gepulvertem Einfach-Schwefeleisen zu schütteln. — (5) Jahresber. f. 1857, 246. — (6) Ann. Ch. Pharm. CVII, 23; J. pr. Chem. LXXIII, 371; N. Jahrb. Pharm. IX, 262; Arch. Pharm. [2] XCV, 145; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 474.

Kupferverbindungen.

Salzen stark vermindert oder gänzlich aufgehoben; eine klare Lösung von Cellulose wird durch Zusatz von starken Lösungen von Alkalisalzen sogleich gefällt. Eben so vollständig und beinahe noch rascher schlägt Honig, oder eine concentrirte Lösung von arabischem Gummi oder Dextrin in Wasser, die concentrirte Celluloselösung nieder (auch hier ist die Fällung amorph). Für die Wirksamkeit jenes Lösungsmittels ist ein reichlicher Kupferoxydgehalt wesentlich (1). Eine klare concentrirte Lösung von Cellulose wird nach sehr starker Verdünnung mit Wasser bald trübe und scheidet allmälig, auch in verschlossenen Gefäfsen, helle Flocken ab. Auch Schlofsberger spricht sich dafür aus, dafs die Cellulose als solche, ohne chemische Umwandlung, in jenem Reagens löslich ist. Eine gesättigte Celluloselösung läfst sich, wenn auch schwierig, durch Papier filtriren; der Trockenrückstand ist structurlos. Die Celluloselösung wird nicht durch Chloroform oder Aether (die sich nicht damit mischen), wohl aber durch Alkohol flockig gefällt, nicht durch concentrirte Harnstofflösung. Es fand sich bestätigt, dafs Schiefsbaumwolle sich in dem Reagens nicht löst, Stärkmehl nur aufquillt, Inulin sich löst. Chitin, Conchiolin, Byssussubstanz werden durch das Reagens auch bei längerem Zusammenstehen und Erwärmen nicht verändert. Seide zeigt gegen Kupferoxyd-Ammoniak ein ähnliches Verhalten, wie es sogleich für Nickeloxydul-Ammoniak angegeben wird; sie löst sich in ersterem Reagens zu blauer Flüssigkeit, die durch Salze, Zucker, Pflanzenschleime nicht oder nur sehr unvollständig, und auch durch Säuren nur unvollständig gefällt wird.

(1) Schlofsberger bereitet das Reagens durch Auflösen von frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Kupferoxydhydrat in starker Ammoniakflüssigkeit. Péligot (in seiner Abhandlung über die Zusammensetzung der Haut der Seidenraupen, Compt. rend. XLVII, 1038) empfiehlt dafür, Ammoniak bei Luftzutritt auf Kupferspähne einwirken zu lassen; die resultirende blaue Flüssigkeit enthält auch Salpetersäure (oder salpetrige Säure; vgl. Jahresber. f. 1856, 312).

Nickelverbindungen.

In der blauvioletten concentrirten Auflösung von Nickeloxydulhydrat in starker Ammoniakflüssigkeit quillt nach Schlofsberger (1) Seide auf und löst sich dieselbe dann zu braungelber Flüssigkeit, welche durch Lösungen von Alkalisalzen, Zucker- oder Gummilösung nicht gefällt wird (Salmiaklösung färbt die Flüssigkeit blauviolett, ohne etwas abzuscheiden), auf Zusatz von Säuren aber reichlich farblose Flocken ausscheidet. Cellulose wird selbst bei mehrtägigem Verweilen in dem wässerigen Nickeloxydul-Ammoniak nicht verändert; Stärkmehl quillt darin nicht auf, Inulin wird allmälig gelöst.

C. v. Hauer (2) ermittelte die Löslichkeitsverhältnisse der schwefels. Doppelsalze von Nickel- und Kobaltoxydul mit Ammoniak und Kali. Nach seinen Bestimmungen enthalten 100 Th. gesättigte Lösung an wasserfreiem Doppelsalz:

bei	NiO, SO_3 + NH_4O, SO_3	NiO, SO_3 + KO, SO_3	CoO, SO_3 + NH_4O, SO_3	CoO, SO_3 + KO, SO_3
20°	9,4	8,7	14,9	14,0
40	13,2	12,3	20,8	19,5
60	18,6	17,6	25,6	24,4
80	23,1	22,0	33,0	31,8

Es hatte früher (3) F. Sandberger ein mit dem natürlich vorkommenden Antimonnickel übereinstimmendes, hexagonal krystallisirtes Hüttenproduct (in Bleistein gefunden) beschrieben, dessen Bildung unter ähnlichen Umständen dann u. a. auch Hausmann (4) beobachtete. Sandberger fand jetzt (5) in Bleisteinen, die muthmafslich 1853 zu Holzappel erzeugt waren, wieder einen krystallisirten,

(1) Ann. Ch. Pharm. CVII, 21; J. pr. Chem. LXXIII, 369; N. Jahrb. Pharm. IX, 281; Dingl. pol. J. CXLIX, 144; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 478. — (2) J. pr. Chem. LXXIV, 433. Zwischen diesen Resultaten und den aus Tobler's Angaben (Jahresber. f. 1855, 309 f.) sich ableitenden findet wenig Uebereinstimmung statt. — (3) Jahresber. f. 1851, 751. — (4) Jahresber. f. 1852, 12. — (5) Pogg. Ann. CIII, 526; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 62; Chem. Centr. 1858, 364.

dem Antimonnickel äufserlich sehr ähnlichen Körper, welcher aber deutlich rhombische Form besafs ($\infty \breve{P} \infty . \infty P . m \breve{P} \infty$). Die dünnen (durch Vorherrschen von $\infty \breve{P} \infty$ tafelförmigen), langen, blafsvioletten, metallglänzenden Krystalle ergaben, von anhängendem Schwefelblei durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure, welche die Substanz der Krystalle nicht angreift, befreit, das spec. Gew. 8,004 und bei R. Müller's Analyse 58,57 pC. Sb, 32,73 Cu und 8,97 Ni, dem Aequivalentverhältnifs $Cu_6Ni_2Sb_3$ nahe entsprechend. Sandberger bezeichnet dieses Hüttenproduct als *Antimonkupfernickel*.

Kobalt. Bezüglich Schneider's Bestimmung des Atomgewichts des Kobalts (1) bemerkt W. Gibbs (2), dafs nach zahlreichen Analysen von Salzen ammoniakalischer Kobaltbasen (3) Co = 29,5 zu setzen ist.

Kobaltverbindungen. Im Handel vorkommendes rosenrothes phosphors. Kobaltoxydul fand N. Reitler (4) im Wesentlichen entsprechend der Formel $3 CoO, PO_5 + 8 HO$ zusammengesetzt (5).

Quecksilber. Quecksilberoxyd. W. Wallace (6) bestätigte, dafs das durch Fällung erhaltene gelbe Quecksilberoxyd wasserfrei ist. 1 Th. desselben löste sich bei längerem Zusammenstehen mit Wasser in 200000, nach dem Kochen und Abkühlen der Lösung in 125000 Th. kalten Wassers.

Geuther (7) hat Untersuchungen über einige Verbindungen der Chromsäure mit Quecksilberoxyd ausgeführt. Das neutrale Salz HgO, CrO_3 wird erhalten, wenn man etwa gleiche Theile trockene reine Chromsäure in wässeriger Lösung und gelbes Quecksilberoxyd einkocht, bis alles gelbe Oxyd verschwunden ist; in der siedenden Flüs-

(1) Jahresber. f. 1857, 226; vgl. daselbst 225. — (2) Sill. Am. J. [2] XXV, 438. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 227 ff. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 246. — (5) Ein Salz von derselben Zusammensetzung hatte früher (Jahresber. f. 1852, 319) Reynoso dargestellt. — (6) Chem. Gaz. 1858, 345. — (7) Ann. Ch. Pharm. CVI, 244; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 508; Chem. Centr. 1858, 618.

sigkeit bildet es ziemlich grofse dunkelgranatrothe (beim Erwärmen noch dunkler werdende) rhombische Prismen, die durch Abgiefsen der Mutterlauge und Trocknen auf Fliefspapier rein erhalten werden. Durch Wasser wird dieses Salz schon in der Kälte, vollkommen aber beim Erwärmen, zu der amorphen Verbindung 3 HgO, CrO_3 und 2 At. freier Chromsäure zersetzt; es löst sich leicht in Salzsäure. Durch concentrirtere Salpetersäure (und ähnlich durch verdünnte Schwefelsäure) wird es in der Kälte zu einer amorphen gelben Verbindung, während zugleich ein grofser Theil in Lösung geht (bei Zusatz dieser salpeters. Lösung zu viel Wasser scheidet sich 3 HgO, CrO_3 als anfangs gelber, dann cochenilleroth werdender Niederschlag ab); die gelbe Verbindung hält Geuther für 7 HgO, 2 CrO_3. — Wird die von den Krystallen HgO, CrO_3 getrennte Mutterlauge stark verdünnt mit kohlens. Natron fractionirt gefällt, so scheidet sich zuerst vorzugsweise 3 HgO, CrO_3 als dunklerer, später, bei noch stark saurer Reaction der Flüssigkeit, vorzugsweise 2 HgO, CrO_3 als hellerer rother Niederschlag ab; die letzten bis zur Neutralisation der Flüssigkeit sich ausscheidenden Niederschläge zeigten braune Färbung und enthielten beträchtliche Mengen von braunem Chromoxyd Cr_2O_3, CrO_3, welches wohl schon in der angewendeten Chromsäure enthalten war. Der vorzugsweise 2 HgO, CrO_3 enthaltende Niederschlag giebt bei dem Kochen mit Natronlauge ein basisches Salz 7 HgO, 2 CrO_3 (entsprechend der Gleichung : 4 [2 HgO, CrO_3] + 2 NaO = 7 HgO, 2 CrO_3 + HgO + 2 [NaO, CrO_3]); dieses läfst sich von beigemengtem Quecksilberoxyd und etwaigem Chromoxyd durch Behandeln mit mäfsig concentrirter Salpetersäure, in welcher es selbst beim Kochen fast unlöslich ist, befreien und bildet ein amorphes schweres gelbes Pulver. Dieselbe Verbindung 7 HgO, 2 CrO_3 bleibt als unlöslicher Rückstand, wenn das, bei längerem Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit einer concentrirten Lösung von saurem chroms. Quecksilberoxyd.

Kali resultirende ziegelrothe Pulver mit mäfsig concentrirter Salpetersäure erwärmt wird.

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen. O. Schmieder (1) hat Beiträge zur Kenntnifs der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen veröffentlicht. Wir verweisen bezüglich eines Rückblicks auf die verschiedenen Ansichten, die über die Constitution der durch Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniaksalzen auf Quecksilberverbindungen entstehenden Substanzen aufgestellt worden sind, auf den Jahresber. f. 1856, S. 407 f., und erinnern hier nur noch, dafs der durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf gelbes Quecksilberoxyd entstehende, mit Säuren krystallisirbare, von Millon (2) näher untersuchte Salze bildende Körper als eine Base betrachtet wurde, welche Dimercurammoniumoxyd nebst Quecksilberoxyd, $\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NO$, 2 HgO, enthalte, und die als *Mercuramin* bezeichnet wurde (3). — Schmieder bezweifelt, dafs die s. g. Mercuraminsalze eine solche, so eigenthümlich zusammengesetzte Base enthalten, und betrachtet es als wahrscheinlicher, dafs dieselben basische Quecksilberoxydverbindungen von Dimercurammoniumoxydsalzen seien. — Er beschreibt zunächst ein schwefels. Doppelsalz von Dimercurammoniumoxyd und Ammoniak. Dieses wird erhalten durch Eintragen von Quecksilberoxyd in kleinen Portionen (stets unter Abwarten, bis das zuvor Zugesetzte sich vollkommen gelöst hat) in eine kalte gesättigte Lösung von schwefels. Ammoniak, bis die Flüssigkeit sich durch Ausscheidung einer weifsen basischen Verbindung zu trüben beginnt, und Verdunstenlassen der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur (im Wasserbad scheidet sich wieder eine weifse basische Verbindung aus); es

(1) J. pr. Chem. LXXV, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 225; Rép. chim. pure I, 246. — (2) Ann. ch. phys. [3] XVIII, 333; im Ausz. Compt. rend. XXI, 826; Ann. Ch. Pharm. LX, 211; Berzelius' Jahresber. XXVII, 114 u. 189. — (3) Vgl. Handwörterb. d. Chem. VI, 758 u. Supplementband 467 u. 474.

krystallisirt das Doppelsalz in kleinen weifsen Nadeln oder farblosen deutlicheren rhombischen Krystallen, welche die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 2HO$ haben (das Wasser entweicht bei 115⁰), in wässerigem schwefels. Ammoniak oder Chlorammonium leicht löslich sind, auch in verdünnter und concentrirter Salzsäure, sehr verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure sich lösen, aber in concentrirter Salpetersäure unlöslich sind und durch kochende concentrirte Schwefelsäure vollständig zersetzt werden. — Durch Wasser wird dieses Doppelsalz schon in der Kälte zersetzt und zu einem schweren weifsen erdigen Pulver umgewandelt, welches die Zusammensetzung $2\left(\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NO,SO_3\right) + 3HgO$ ergab; dieselbe Verbindung scheidet sich aus, wenn eine mit Quecksilberoxyd gesättigte Lösung von schwefels. Ammoniak in Wasser gegossen wird. Sie ist dem Körper ähnlich, welcher früher als Ammoniak-Turbith bezeichnet, in neuerer Zeit als schwefels. Mercuramin $\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NO, 2HgO, SO_3$ betrachtet wurde; letzterer Körper entsteht auch aus jenem Doppelsalz, wenn es fein zerrieben mit Wasser unter Erneuerung desselben gekocht wird, bis das Wasser keine Schwefelsäure mehr aufnimmt. Schmieder betrachtet den s. g. Ammoniak-Turbith nicht als schwefels. Mercuramin, sondern als eine andere basische Verbindung von schwefels. Dimercurammoniumoxyd mit Quecksilberoxyd, $\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NO, SO_3 + 2HgO$. Noch eine andere derartige basische Verbindung wurde erhalten durch Auflösen des oben beschriebenen Doppelsalzes in kalter, stets überschüssig vorhandener, verdünnter Schwefelsäure und Zusatz dieser Lösung zu überschüssiger verdünnter Kalilauge, wo sich unter Ammoniakentwickelung ein weifser Körper ausscheidet, der mit warmem Wasser ausgewaschen und bei 115⁰ getrocknet die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NO, SO_3 + 3HgO$ ergab. —

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

Ammoniakalische Quecksilberverbindungen.

Die Auflösung des oben beschriebenen Doppelsalzes oder der zuletzt beschriebenen basischen Verbindung in Salzsäure giebt, wenn in kalte verdünnte, überschüssig bleibende Kalilauge gegossen, einen weifsen Niederschlag von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl + 3\,HgO$ (derselbe löst sich bei dem Kochen mit wässerigem Chlorammonium unter Ammoniakentwicklung und unter Bildung eines Doppelsalzes von Dimercurammoniumchlorür und Chlorammonium, welches indessen noch nicht rein erhalten wurde); Schmieder nimmt hier eine vorgängige Bildung von Dimercurammoniumchlorür (weifsem Präcipitat) bei der Einwirkung der Salzsäure an und hebt hervor, dafs bei Einwirkung von Kali auf dieses bald die Verbindung von $\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl$ mit $3\,HgO$, bald die mit $2\,HgO$ (der bisher als Mercuraminchlorür bezeichnete Körper) als basische Zersetzungsproducte entstehen. Durch Kochen von $\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl + 3\,HgO$ mit concentrirter Kalilauge, bis die ursprünglich weifse Substanz gelb geworden war, erhielt er auch $\left.\begin{matrix}Hg_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl + 4\,HgO$; und durch tagelang fortgesetztes Kochen mit wiederholt erneueter Kalilauge konnte immer mehr Chlor und Stickstoff entzogen werden, so dafs zuletzt reines Quecksilberoxyd rückständig war. — Auf die hier mitgetheilten Thatsachen stützt Schmieder die Ansicht, dafs die s. g. Mercuraminsalze nicht neutrale Salze einer besonderen Basis seien, sondern eine Art basischer Verbindungen von Dimercurammoniumoxyd und Quecksilberoxyd, wie deren mehrere (mit verschiedenem Gehalt an Quecksilberoxyd) existiren. Er läfst es noch dahin gestellt sein, als was nun die durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Quecksilberoxyd entstehende Substanz, das s. g. Mercuramin im freien Zustand, zu betrachten sei; für das Wahrscheinlichste hält er, sie sei Dimercurammoniumoxyd in Verbindung mit Quecksilberoxyd. Er stellt übrigens in Abrede, dafs aus den s. g. Mercuraminsalzen sich

die darin angenommene complexe Basis (das Mercuramin) säurefrei ausfällen lasse, sofern aus den Auflösungen dieser Salze Kali stets wieder das ursprüngliche Salz fälle. — Bezüglich Schmieder's weiterer Ausführungen und der Erörterung, daſs die s. g. ammoniakalischen Quecksilberverbindungen sich am einfachsten und ungezwungensten nach der Ammoniumtheorie interpretiren lassen, verweisen wir auf die Abhandlung.

Daſs salpeters. Silberoxyd mit Jodsilber eine krystallisirbare Verbindung bilde, hatte Preuſs (1) schon früher angegeben. Weltzien (2) hatte dann eine Verbindung $AgJ + 2(AgO, NO_5)$, Schnauſs (3) eine Verbindung $AgJ + AgO, NO_5$ dargestellt und analysirt; letztere Verbindung, nicht die erstere, wurde auch von Kremer (4) erhalten. Unbekannt mit diesen Untersuchungen hat A. Riche (5) die Einwirkung des salpeters. Silberoxyds auf Jod-, Brom- und Chlorsilber untersucht. Durch Kochen einer mäſsig concentrirten Lösung von salpeters. Silberoxyd mit Jodsilber und Erkaltenlassen des Filtrats erhielt er die von Weltzien beschriebene Verbindung $AgJ + 2(AgO, NO_5)$, bei langsamerem Krystallisiren in Form langer farbloser Nadeln, bei rascherem Krystallisiren als kleine farblose Schuppen; die Verbindung wird durch Wasser zersetzt, und schwärzt sich am Licht nur sehr langsam. — Schnauſs und Kremer hatten auf nassem Wege eine Verbindung von salpeters. Silberoxyd und Bromsilber nicht erhalten; nach Riche bildet sich in angemessen verdünnter Flüssigkeit und bei längerem Kochen eine solche Verbindung, die in seideartigen Nadeln krystallisire, aber äuſserst leicht zersetzbar und nicht wohl rein zu erhalten sei. Chlorsilber verbindet sich auch nach seinen Erfahrungen mit salpeters. Silberverbindungen.

(1) Ann. Ch. Pharm. XXIX, 329. — (2) Jahresber. f. 1855, 419. — (3) Daselbst. — (4) Jahresber. f. 1857, 256. — (5) J. pharm. [3] XXXIII, 343; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXI, 39.

Silberoxyd nicht, sondern aus der durch Kochen des ersteren mit einer Lösung des letzteren erhaltenen Flüssigkeit krystallisirt bei dem Erkalten fast reines Chlorsilber.

Neue detonirende Silberverbindung.

A. Vogel d. j. und C. Reischauer (1) machten Mittheilung über die Bildung einer detonirenden Verbindung bei Einwirkung von Leuchtgas auf salpeters. Silberoxyd. Bei dem Einleiten von Steinkohlen-Leuchtgas in eine neutrale Lösung von salpeters. Silberoxyd trübt sich diese alsbald, und eine, unter dem Mikroscop Prismen zeigende Substanz scheidet sich aus, welche nach dem Trocknen bei dem Erhitzen oder mit dem Hammer geschlagen sehr heftig detonirt. Diese Substanz entwickelt bei Einwirkung von Salzsäure ein brennbares, intensiv nach Steinkohlengas riechendes Gas, welches in salpeters. Silberlösung wieder einen weifsen, mikroscopisch-krystallinischen, getrocknet mit grofser Heftigkeit explodirenden Niederschlag giebt; sie ergab 78,3 bis 84,0 pC. Silber. In einer stark angesäuerten Lösung von salpeters. Silberoxyd bildet sich bei dem Durchstreichen von Leuchtgas der Niederschlag in viel geringerer Menge; in einer Lösung von essigs. Silberoxyd entsteht ein grauer Niederschlag (nach mehrtägigem Durchleiten von Leuchtgas war die Lösung silberfrei), welcher auch, doch weniger heftig als der mit salpeters. Silberoxyd bereitete, detonirt. — Der die Bildung dieser Niederschläge bedingende Körper scheint im Steinkohlen-Leuchtgas übrigens in sehr wechselnder Menge enthalten zu sein.

Platin.

Ueber die Darstellung von iridiumfreiem Platin vgl. S. 210 ff. — Verfahren, aus Platinerz Legirungen des Platins mit Palladium, Rhodium und Iridium darzustellen, liefs sich W. E. Newton (2) für England patentiren (das Zu-

(1) Aus d. Ber. d. Münchener Academie in Instit. 1858, 331. — (2) Pharm. J. Trans. XVIII, 288; aus d. Repertory of Patent-Inventions, Mai 1858, 375 in Dingl. pol. J. CXLVIII, 415.

sammenschmelzen, und zugleich das Wegschaffen des Osmiums soll durch Erhitzen in, mit Kalk ausgekleideten Tiegeln in einer mit Sauerstoff angefachten Gasflamme geschehen). Platin.

Nach Noguès (1) nehmen 2 bis 3^{mm} dicke Platindrähte, mehrere Tage lang in einer Flamme von Wasserstoffgas, dem einige Procente Kohlenoxyd und eine geringe Menge Kohlensäure beigemischt ist, glühend erhalten, oberflächlich und durch die ganze Masse hindurch deutliche krystallinische Structur an.

Zur Darstellung von reinem Platinmohr empfiehlt C. Brunner d. ä. (2), aus Eisenoxyd, das durch Erhitzen von oxals. Eisenoxydul dargestellt (3), mittelst Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur reducirtes Eisen in Wasser zerdrückt und suspendirt einer verdünnten, etwas überschüssige Salzsäure enthaltenden Platinchloridlösung portionenweise zuzusetzen, bis diese nach dem Schütteln und einigem Stehen entfärbt erscheint, dem ausgefällten Platin durch Auskochen mit concentrirter Salpetersäure das Eisen und dann durch Behandlung mit schwacher Kalilauge die anhängende Salpetersäure zu entziehen. So dargestellter Platinmohr ist ein amorphes schwarzes Pulver, das in einer Achatschale gerieben eisenartigen Glanz annimmt, auf 200° erhitzt plötzlich erglüht und unter Verdoppelung seines Volums dem Platinschwamme ähnlich wird, mit einem Tropfen Alkohol befeuchtet alsbald erglüht und dieselbe Umwandlung zeigt. (Ueber die Darstellung von Platinmohr vgl. auch S. 190.)

Es war schon früher durch Descotils (4) gefunden worden, dafs bei dem Erhitzen von Platin mit Borax und Kohle im Gebläsefeuer schmelzbares Borplatin entsteht. Borplatin.

(1) Compt. rend. XLVII, 832; Chem. Centr. 1859, 16. — (2) Aus d. Mittheil. d. naturforsch. Gesellsch. zu Bern in Dingl. pol. J. CL, 376; Pogg. Ann. CV, 496; Ann. Ch. Pharm. CIX, 258; Chem. Centr. 1859, 30. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 368. — (4) Ann. chim. LXVII, 88.

Wöhler und Deville (1) hatten dann beobachtet, dafs Bor in jeder seiner Modificationen mit Platin vor dem Löthrohr zu silberweifsem Borplatin zusammenschmilzt. Letzteres haben diese Chemiker auch dargestellt durch Schmelzen eines Gemenges von Platinschwamm und amorphem Bor unter einer Decke von Borax, und die so erhaltenen kleinen Kugeln liefsen sich bei nochmaligem Zusatz von Bor und Borax in einem Kohlentiegel in stärkerem Coaksfeuer zu einer einzigen wohlgeflossenen Masse zusammenschmelzen, welche die Farbe des Platins, das spec. Gew. 17,32, in einer Vertiefung deutlich treppenförmige Würfelkrystallisation und (bei grofser Sprödigkeit) blätterig-krystallinischen Bruch zeigte. Martius (2) fand in diesem Borplatin 91,8 pC. Platin, der Formel Pt_2B nahe entsprechend.

Iridiumverbindungen.

C. Claus (3) hat in einer Abhandlung über die Reduction des Iridiumchlorids $IrCl_2$ in niedere Chlorstufen Alles bisher Bekannte über Trennung des Platins vom Iridium, was sich auf Reductionswirkungen zurückführen läfst, zusammengestellt. Die meisten Trennungsmethoden des Platins vom Iridium beruhen auf der leichten Reducirbarkeit des Iridiumchlorids zu Sesquichlorür Ir_2Cl_3, welches mit Chlorkalium und Chlorammonium leichtlösliche Doppelsalze bildet. Gleich grofse Neigung, aus höheren Chlorverbindungen in niedere überzugehen, zeigen indefs auch noch andere Platinmetalle, z. B. das Palladium, dessen Chlorid so leicht in Chlorür übergeht; und auch das Rhodium zählt Claus hierher und ist der Ansicht, gerade die leichte Reducirbarkeit des Chlorids desselben in Sesquichlorür sei die Ursache, wefshalb nur das letztere und nicht das erstere bekannt ist. Auf der vorzugsweisen Reducirbarkeit des

(1) Jahresber. f. 1856, 279. — (2) In der S. 71 angef. Abhandl. — (3) Ann. Ch. Pharm. CVII, 129; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 24; Ann. ch. phys. [3] LIV, 423; Rép. chim. pure I, 86.

Iridiumchlorids durch Cyankalium beruht das von Wöhler und Mucklé (1) angewendete Verfahren, platinhaltigen Iridiumsalmiak in Platinsalmiak und leichtlösliches Doppelsalz des Iridiumsesquichlorürs zu zerlegen; fein zerriebenes Ammoniumiridiumchlorid mit überschüssiger concentrirter Cyankaliumlösung übergossen wird innerhalb 24 Stunden zu grünem Iridiumsesquichlorürdoppelsalz; reines Ammoniumplatinchlorid auf ähnliche Weise behandelt wird zwar auch reducirt, aber bedeutend langsamer, und nach 48 Stunden ist es grofsentheils zu weifsem krystallinischem Kaliumplatincyanür $KPtCy_2 + 3HO$ umgewandelt (Claus empfiehlt für die Darstellung des letzteren Salzes dieses Verfahren). Aehnlich wie Cyankalium wirkt auch Schwefelcyankalium, doch in complicirterer Weise. Wird fein zerriebenes platinhaltiges Ammoniumiridiumchlorid mit einer verdünnten Lösung von Schwefelcyankalium übergossen, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur allmälig Reduction; das gebildete Iridiumsesquichlorürdoppelsalz löst sich zu olivengrüner Flüssigkeit, während das Platindoppelsalz mit rother Farbe ungelöst bleibt; die Flüssigkeit enthält freie Schwefelcyanwasserstoffsäure und auch etwas Blausäure und Schwefelsäure; dem Platindoppelsalz ist etwas Iridium und ein in Wasser schwer lösliches citrongelbes Zersetzungsproduct der Schwefelcyanwasserstoffsäure beigemengt. — Zu den besseren Methoden, Platin und Iridium zu trennen, zählt Claus die Behandlung der Doppelsalze der Chloride dieser Metalle mit schwefliger Säure. Er hebt, was die hier stattfindenden Einwirkungen betrifft, Folgendes hervor. Wird platinhaltiges Kalium- oder Ammoniumiridiumchlorid mit schwefliger Säure bis zur Abscheidung des Platinsalzes reducirt, so enthält die grüne Lösung neben dem Iridiumsesquichlorürsalze, freier schwefliger, Schwefel- und Salzsäure einen Theil des Iridiums in Form von Iridiumchlorür. Wird

Iridiumverbindungen.

(1) Jahresber. f. 1857, 262.

Iridiumverbindungen. eine Lösung des reinen grünen Sesquichlorürsalzes mit saurem schwefligs. Kali so lange erwärmt, bis die grüne Farbe in die rothe übergegangen ist, so findet Bildung von Iridiumchlorür und dann von schwefligs. Iridiumoxydul statt, und bei vorsichtigem Abdampfen der Flüssigkeit krystallisirt ein mennigrothes Salz, welches Claus als (2 KCl, IrCl) + (2[KO, SO_2]; IrO, 2 SO_2) + 12 HO betrachtet (1); in diesem Salz nimmt Claus das, noch nicht isolirte, Iridiumchlorür IrCl an, da ersteres mit kohlens. Kali in einer Kohlensäureatmosphäre nur Iridiumoxydul giebt; er bemerkt noch, dafs die Iridiumchlorürdoppelsalze nicht, wie Berzelius angiebt, grünlich, sondern mennigroth sind. Bei längerem Erhitzen jenes complicirten rothen Salzes mit saurem schwefligs. Kali wird es zu einem weifsen schwerlöslichen Salz 3(KO, SO_2); IrO, 2 SO_2 + 5 HO. Claus erinnert an die Bildung einer entsprechenden Osmiumverbindung (2); aus diesen Verbindungen und auch aus der entsprechenden Platinverbindung (3) treibt Salzsäure nur die 3 mit Kali verbundenen Aeq. SO_2, nicht aber die mit den Oxydulen der Platinmetalle verbundene schweflige Säure aus. Platinchlorid wird bei Einwirkung schwefliger Säure, doch viel langsamer als Iridiumchlorid, reducirt, wobei zuerst rothbraunes Chlorür und dann, nach längerer Einwirkung in der Wärme, eine farblose Lösung von schwefligs. Platinoxydul entsteht, die mit schwefligs. Kali behandelt das schwerlösliche Salz 3(KO, SO_2); PtO, 2 SO_2 + $2^1/_2$ HO (4), aber mit Ammoniak behandelt kein grünes Magnus'sches Salz (5) giebt. Auch das Kaliumrhodium-

(1) Dasselbe Salz, welches Claus schon früher (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 459 f.) beschrieben aber damals anders constituirt betrachtet hatte. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 461. — (3) Daselbst 458. — (4) Vgl. daselbst. — (5) Claus hebt dies, entgegen einer im Handwörterb. d. Chem. VI, 561 sich findenden Angabe, hervor [dieselbe Bemerkung war schon von Gros (Ann. Ch. Pharm. XXVII, 242) gemacht]. Die mit schwefliger Säure bis zu rothbrauner Färbung reducirte Platin-

Iridiumverbindungen.

sesquichlorür giebt mit schwefliger Säure behandelt ein weifses schwerlösliches Salz, für welches Claus die Zusammensetzung 3(KO, SO_2); RhO, $2SO_2 + 5HO$ als wahrscheinlich betrachtet, aber noch nicht durch die Analyse nachgewiesen hat. — Für Osmium und Ruthenium vermuthet Claus, dafs sie in Beziehung auf Reductionsverhältnisse sich analog sind (er hebt hervor, dafs bei Einwirkung reducirender Substanzen auf Osmiumsäure oder Osmiumchlorid und auf Rutheniumsesquichlorür blaue Färbung auftritt), und er vermuthet ferner, dafs das Ruthenium auch eine der Osmiumsäure entsprechende flüchtige Säure bilde. — Für die Trennung von Platin und Iridium, bei Arbeiten im Kleinen und namentlich wenn das Iridium vorwaltet, empfiehlt Claus, in dem platinhaltigen Iridiumsalmiak das Iridiumchlorid mittelst Schwefelwasserstoffwasser zu reduciren. Für Arbeiten in gröfserem Mafsstab ist das einfachste Verfahren zur Reinigung des Platins, die Platin- und Iridiumchlorid enthaltende Lösung zur Trockne einzudampfen und den Rückstand etwas zu erhitzen; aus der wässerigen Lösung desselben fällt Salmiak rein gelben, nur Spuren von Iridium enthaltenden Platinsalmiak; die Ueberführung des Iridiumchlorids in Sesquichlorür in solcher Lösung wird dadurch noch vervollständigt, dafs man diese während einiger Tage der Einwirkung des directen Sonnenlichtes

lösung giebt bei Behandlung mit Ammoniak das Magnus'sche Salz, doch leicht verunreinigt. Claus empfiehlt zur Darstellung dieses Salzes, Platinchloridlösung in der Siedehitze mittelst schwefliger Säure zu Chlorür zu reduciren, der heifsen Flüssigkeit concentrirte Salmiaklösung oder festen Salmiak zuzusetzen, das auskrystallisirende Salz PtCl + NH_4Cl (mehr von demselben wird noch durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen) durch Umkrystallisiren aus einer Salmiaklösung zu reinigen, und dieses Salz durch Erhitzen mit Salzsäure und Behandeln mit überschüssigem Ammoniak in Magnus'sches Salz überzuführen; die von dem letzteren Salz getrennte Mutterlauge giebt concentrirt bei langsamem Erkalten die Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Base in langen rein weifsen Prismen.

aussetzt. Im Allgemeinen hält, für Arbeiten im Grofsen, zur Trennung von Platin und Iridium in einer Mischung von Platinsalmiak und Iridiumsalmiak Claus die Anwendung der schwefligen Säure für das Vortheilhafteste, namentlich verglichen mit der Anwendung von Cyankalium, hauptsächlich in sofern, als dann durch Abdampfen der Lösung des Iridiumsesquichlorürsalzes und Glühen des Rückstandes das Iridium sofort metallisch gewonnen werden kann.

Osmium. W. Gibbs und F. A. Genth (1) haben vorläufige Mittheilungen über eine ammoniakalische Osmiumbase gemacht. Die von Fremy (2) früher durch Zusatz einer kalten Lösung von osmigs. Kali zu Chlorammoniumlösung als gelber krystallinischer Niederschlag erhaltene und als eine Verbindung von Chlorammonium und Osmiamid, $NH_4Cl + OsO_2, NH_2$ betrachtete Substanz ist nach ihnen die Chlorverbindung jener Base und als $2 NH_3 . OsO_2, Cl$ zu betrachten; sie giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, durch doppelte Zersetzung mit Silbersalzen Salze mit Sauerstoffsäuren. Die Salze dieser Base sind orangegelb, fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heifsem, welche Lösungen indessen leicht unter Entwicklung von Osmiumsäure zersetzt werden. — Gibbs und Genth kündigen noch an, dafs Iridium und Rhodium mit Ammoniak und Stickoxyd der Xanthokobaltbase (3) analoge Basen bilden.

(1) Sill. Am. J. [2] XXV, 248; Chem. Centr. 1859, 130. — (2) Ann. ch. phys. [3] XII, 521; Berzelius' Jahresber. XXV, 203. — (3) Jahresber. f. 1857, 239.



Organische Chemie.

Berthelot hat seine Untersuchungen über die künstliche Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus unorganischen Substanzen, von welchen nach vorläufigen Mittheilungen bereits in diesen Berichten wiederholt die Rede war (1), jetzt vervollständigt und ausführlich veröffentlicht (2). Wir heben hier, mit Uebergehung der Betrachtungen die er bezüglich der Wichtigkeit der synthetischen Richtung für die Chemie darlegt, nur die thatsächlichen Resultate seiner Abhandlung hervor. Es betreffen diese namentlich die Hervorbringung von Sumpfgas, Aethylen, Propylen, Butylen, Amylen, Benzol und Naphtalin aus unorganischen Substanzen; für die Fundamentalversuche wurde, um dem Vorwurf der Präexistenz organischer Verbindungen zu entgehen, Kohlenstoff aus unorganischen Substanzen (in Form von Kohlenoxyd z. B., das durch Glühen von kohlens. Baryt und Eisenfeile dargestellt war) angewendet. Allgemeines. Synthese von Kohlenwasserstoffen.

Berthelot bespricht zuerst die Umwandlung sauerstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen in Kohlenwasserstoffe.

(1) Jahresber. f. 1856, 422; f. 1857, 426. — (2) Ann. ch. phys. [3] LIII, 69; im Ausz. J. pharm. [3] XXXIV, 241, 321; Rép. chim. pure I, 24; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 188; Pharm. J. Trans. XVIII, 278, 474; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLVI, 1102, 1161; J. pr. Chem. LXXIV, 499; Chem. Centr. 1858, 585; Chem. Gaz. 1858, 427.

Synthese von Kohlenwasserstoffen.

Eine directe Reduction des Kohlenoxyds durch Wasserstoffverbindungen unter Bildung von Kohlenwasserstoffen gelingt nicht, wohl aber die Bildung letzterer aus Ameisensäure, in die das Kohlenoxyd durch Erhitzen mit Alkalihydrat überführbar ist (1). Wird ameisens. Baryt (die Versuche wurden in grofsem Mafsstab vorgenommen) der trockenen Destillation unterworfen, und läfst man die Destillationsproducte durch kalt gehaltene Vorlagen, dann durch Brom streichen und in einer mit Wasser abgesperrten Glocke sich sammeln, so bleibt als Destillationsrückstand kohlens. Baryt mit einer geringen Menge beigemengten amorphen Kohlenstoffs; in den abgekühlten Vorlagen verdichtet sich Wasser nebst einer geringen Menge empyreumatischer Flüssigkeit; das Brom nimmt Aethylen und Propylen auf (2); über dem Wasser sammelt sich ein aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sumpfgas bestehendes Gasgemenge. — Weniger befriedigende Resultate ergaben folgende, bei Dunkelrothglühhitze oder wenig höherer Temperatur ausgeführte Versuche. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natron-Kalk wird Wasserstoff frei, aber kein Kohlenwasserstoff C_nH_n (zweifelhaft, ob eine Spur von Sumpfgas) gebildet. Bei dem Durchleiten einer Mischung von wasserfreiem Kohlenoxyd- und Ammoniakgas durch eine mit Kupferspähnen gefüllte, oder auch Natrium in Kupferschiffchen enthaltende Glasröhre (bei der Anstellung des letzteren Versuchs kann Explosion eintreten) bildete sich auch kein Kohlenwasserstoff. Bei dem Durchleiten einer Mischung von Kohlensäure und Phosphorwasserstoff durch ein schwä-

(1) Jahresber. f. 1855, 500. — (2) Als das vorgeschlagene Brom nach der Destillation mit überschüssiger, mäfsig concentrirter Natronlösung behandelt wurde, blieb eine aus Bromäthylen und Brompropylen bestehende Flüssigkeit ungelöst; die in diesen Verbindungen enthaltenen Kohlenwasserstoffe wurden durch Erhitzen der Bromverbindungen mit Kupfer, Wasser und Jodkalium in zugeschmolzenen Röhren auf 275° wieder frei gemacht (vgl. Jahresber. f. 1856, 428, f. 1857, 267).

Synthese von Kohlenwasserstoffen.

cher oder stärker erhitztes Glasrohr liefs sich weder die Bildung von Kohlenwasserstoffen C_nH_n noch die von Sumpfgas mit Sicherheit darthun (bei Hellrothglühhitze entstehen Kohlenoxyd und freier Wasserstoff); dafs bei dem Ueberleiten einer Mischung von Kohlenoxyd und Phosphorwasserstoff über erhitzten Natron-Kalk neben Wasserstoff und Kohlenoxyd auch etwas Sumpfgas entweiche, betrachtet Berthelot nach seinen Versuchen als mindestens höchst wahrscheinlich. Eine Spur von Sumpfgas scheint sich auch zu bilden bei Einwirkung einer Mischung von Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff auf Eisen bei höherer Temperatur, und das entweichende, hauptsächlich aus Kohlenoxyd und freiem Wasserstoff bestehende Gas zu begleiten. — Bei der Einwirkung von Wasserstoffgas auf Cyangas bei Rothglühhitze bildete sich kein Aethylen. Bei dem Einleiten des aus verdünnter Schwefelsäure und Gufseisen entwickelten Wasserstoffgases in Brom schien sich etwas Bromkohlenstoff C_4Br_4 zu bilden, ohne dafs indessen Berthelot dieses Resultat als feststehend betrachtet; solchem Wasserstoffgas war weder Sumpfgas noch Aethylen in nachweisbarer Menge beigemischt.

Eine zweite Reihe von Versuchen betrifft die Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Kohlenwasserstoffe. Als mit Schwefelkohlenstoffdampf beladenes Schwefelwasserstoffgas durch eine lange, mit Kupferspähnen gefüllte Glasröhre, die im Dunkelrothglühen erhalten wurde, geleitet und die austretenden Producte durch eine kalt gehaltene Vorlage, dann durch wässeriges essigs. Bleioxyd, dann durch Brom über welches Wasser geschichtet war, dann durch ziemlich concentrirte Natronlauge geleitet wurden, so wurde das Kupfer oberflächlich zu Schwefelkupfer und hinterliefs es bei nachherigem Lösen in Königswasser amorphen Kohlenstoff, in der kalten Vorlage verdichtete sich etwas Naphtalin und eine Spur empyreumatischen Oels, das Brom nahm Aethylen auf und das zuletzt entweichende Gas enthielt Sumpfgas und Wasserstoffgas (im Volumverhältnifs 1 : 5

Synthese von Kohlenwasserstoffen.

bis 1 : 3). Aehnliche Resultate wurden erhalten bei dem Ueberleiten einer Mischung von Schwefelwasserstoffgas mit Schwefelkohlenstoffdampf über dunkelrothglühendes Eisen oder von Phosphorwasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer. Auch als eine Mischung von Wasserdampf und Schwefelkohlenstoffdampf über dunkelrothglühendes Eisen geleitet wurde, nahm vorgeschlagenes Brom einen Kohlenwasserstoff auf und das entweichende Gas enthielt auch etwas Sumpfgas. Die Menge des sich bildenden Aethylens wird vergröfsert, wenn man der Mischung von Schwefelwasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf bei ihrer Einwirkung auf glühendes Metall noch Kohlenoxyd zusetzt. — Berthelot fand bei anderen Versuchen, den Schwefelkohlenstoff in Kohlenwasserstoff umzuwandeln, noch Folgendes. Bei Dunkelrothglühhitze wirken Wasserstoff und Chlorwasserstoff auf Schwefelkohlenstoff nicht ein; bei dem Erhitzen von Ammoniakgas und Schwefelkohlenstoffdampf bilden sich (auch bei Gegenwart von Kupfer) keine Kohlenwasserstoffe; bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff oder (aus Jodphosphor dargestelltem, phosphorhaltigem) Jodwasserstoff auf Schwefelkohlenstoffdampf bei Glühhitze scheint sich etwas Sumpfgas zu bilden. — Kohlenstoffsulfoxybromid (1) läfst, mit Wasser und Zink auf 250° erhitzt, Wasserstoff, Kohlensäure und eine geringe Menge brennbarer kohlenstoffhaltiger Gase frei werden, ergab indessen bei diesem wie bei anderen Versuchen bezüg-

(1) *Kohlenstoffsulfoxybromid* nennt Berthelot eine bei mehrmonatlichem Stehen einer Mischung von Brom und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasser sich bildende Verbindung, die durch Schütteln der Flüssigkeit mit Kalilösung bis zur Entfärbung, Destilliren der sich abscheidenden Flüssigkeit und Auffangen des zwischen 150 und 200° Uebergehenden für sich erhalten werde; sie enthalte Kohlenstoff, Brom, Schwefel und Sauerstoff, keinen Wasserstoff; in concentrirter Natronlauge löse sie sich langsam unter Bildung von schwefels. Natron, Bromnatrium u. a. und eines in rhombischen Tafeln krystallisirenden, Natrium, Kohlenstoff, Brom, Schwefel und Sauerstoff enthaltenden Salzes.

lich der Synthese von Kohlenwasserstoffen nicht befriedigende Resultate. Das bei 15stündigem Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Zink und Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 275° frei gewordene Gas enthielt, nach dem Behandeln mit feuchtem schwefels. Kupferoxyd und dann mit Kali, im Wesentlichen Wasserstoff mit wenig Sumpfgas (als Kali beim Erhitzen zugesetzt war, bestand das entwickelte Gas aus reinem Wasserstoffgas); Kupfer und Wasser wirken auf Schwefelkohlenstoff bei 250° nicht merklich ein; bei dem Erhitzen des Schwefelkohlenstoffs mit Jodkalium und Wasser, oder diesen Substanzen und Kupfer, wird er zersetzt, doch ohne dafs sich die Bildung eines Kohlenwasserstoffs hätte nachweisen lassen. Berthelot fand noch, dafs bei dem Durchleiten einer Mischung von Sumpfgas und Kohlenoxydgas durch eine dunkelrothglühende mit Bimsstein gefüllte Glasröhre Propylen gebildet wird. Synthese von Kohlenwasserstoffen.

Bezüglich der Umwandlung der Chlorkohlenstoffe in Kohlenwasserstoffe erinnert Berthelot zunächst, dafs sich nach Kolbe's Versuchen der Schwefelkohlenstoff in Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 überführen läfst und aus dem letzteren die Verbindungen C_4Cl_4 und C_4Cl_6 so wie auch der s. g. Julin'sche Chlorkohlenstoff dargestellt werden können, welcher letztere nach Berthelot nicht, wie bisher angenommen wurde, C_4Cl_2 sondern wahrscheinlich $C_{20}Cl_{10}$ ist. Die Chlorkohlenstoffe lassen sich zu Kohlenwasserstoffen umwandeln, indem man die Mischung ihres Dampfes mit Wasserstoffgas durch eine mit Bimsstein gefüllte, dunkel- bis hellrothglühende Glasröhre leitet; die Chlorkohlenstoffe C_2Cl_4 und C_4Cl_6 gaben hierbei eine ansehnliche Menge Aethylen und eine gewisse Menge Sumpfgas, Julin's Chlorkohlenstoff gab eine grofse Menge einer krystallinischen Substanz von den Eigenschaften des Naphtalins.

Die Erzeugung höherer Kohlenwasserstoffe bei Einwirkung der Hitze auf essigs. und butters. Salze läfst sich als eine synthetische Bildung der ersteren betrachten, so-

Synthese von Kohlenwasserstoffen. fern das Aethylen synthetisch darstellbar ist und dieses in Aethylschwefelsäure, diese in Alkohol, dieser in Essigsäure sich überführen läfst, und dann aus dieser Essigsäure Butylen darstellbar ist, welches sich in entsprechender Weise in Buttersäure überführen läfst (auch aus dem durch Synthese indirect darstellbaren Propylen läfst sich — nach Umwandlung desselben zu Propylschwefelsäure, dann zu Propylalkohol, dann zu Cyanpropyl — Buttersäure darstellen). Bei der trockenen Destillation eines Gemenges gleicher Theile essigs. Natron und Natron-Kalk bilden sich Sumpfgas, Aethylen, Propylen (dieses als der vorherrschende unter den Kohlenwasserstoffen C_nH_n), Butylen, Amylen u. a. Dieselben Kohlenwasserstoffe und wohl noch höhere Glieder der Reihe C_nH_n bilden sich auch bei der trockenen Destillation von butters. Baryt. Aethylen, Propylen, Butylen und Amylen bilden sich auch bei der Destillation eines Gemenges, das aus 10 Th. Oelsäure und 3 Th. gelöschten Kalks und nachherigen Zusatz von 3 Th. Natron-Kalk dargestellt ist, und zwar das Propylen in so reichlicher Menge, dafs Berthelot die Darstellung desselben aus Oelsäure für vortheilhafter hält als jede andere Bereitungsweise. — Etwas Propylen scheint sich auch bei dem Erhitzen von Aceton mit concentrirter Schwefelsäure zu bilden. Bei der trockenen Destillation eines innigen Gemenges gleicher Theile getrockneten Krümelzuckers oder besser Rohrzuckers und Natron-Kalks bilden sich gleichfalls Kohlenwasserstoffe C_nH_n, namentlich Aethylen, Propylen und Butylen. Berthelot erinnert noch an seine frühere Wahrnehmung (1), dafs unter den Zersetzungsproducten des Alkohols und der Essigsäure durch Rothglühhitze auch Benzol und Naphtalin auftreten; etwas Benzol bildet sich auch bei dem Ueberleiten des Bromoformdampfes über dunkelrothglühendes Eisen.

(1) Jahresber. f. 1851, 437 u. 504.

Constitution der organischen Verbindungen.

Von den Untersuchungen über die Constitution der chemischen Verbindungen, welche hauptsächlich organische Verbindungen zum Gegenstande ihrer Betrachtungen machen, ist zunächst eine Abhandlung Kekulé's (1) hervorzuheben. Wir können Inhalt und Richtung derselben hier nur kurz andeuten. Kekulé hält es für nöthig und bei dem jetzigen Stande der chemischen Kenntnisse für viele Fälle für möglich, bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, welche die Verbindungen zusammensetzen; er hält es nicht mehr für die Hauptaufgabe, in den Verbindungen Atomgruppen nachzuweisen, die gewisser Eigenschaften wegen als Radicale betrachtet werden können (2), und so die Verbindungen gewissen Typen als Musterformeln zuzuzählen, als vielmehr, die Constitution der Radicale selbst zu untersuchen, die Beziehungen der Radicale unter einander zu ermitteln und aus der Natur der Elemente ebensowohl die Natur der Radicale wie ihrer Verbindungen herzuleiten. — Zur Verdeutlichung seiner Ansichten erörtert Kekulé zunächst die chemischen Metamorphosen, Verbindung und Zersetzung im Allgemeinen. Er reiht dieselben unter drei Categorien : Directe Addition mehrerer Molecule zu Einem (von NH_3 u. HCl z. B.); Vereinigung mehrerer Molecule durch Umlagerung eines mehratomigen Radicals $(S\Theta_2)\Theta$ und $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ geben $\begin{matrix}H\\S\Theta_2\\H\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right\}$; endlich, was am häufigsten der Fall ist, Gleichbleiben der Anzahl der Molecule bei der Metamorphose (die gewöhnlichste Art wechselseitiger Zersetzung, wo gleichatomige Radicale gegen einander ausgetauscht werden; Kekulé hebt hervor, dafs bei Zersetzungen nach doppeltem Austausch auch ein Zerfallen oder Vereinigtwerden von Moleculen durch Eintritt

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 136; im Ausz. Rép. chim. pure I, 20. — (2) Vgl. Kekulé's Ansicht über die Radicale im Jahresber. f. 1857, 268.

Constitution der organischen Verbindungen.

einatomiger Radicale an die Stelle von mehratomigen oder umgekehrt statthaben kann). Kekulé spricht sich gegen die Auffassung aus, als ob die bei chemischen Metamorphosen ihren Platz wechselnden Radicale oder Atome während der Reaction vorübergehend gleichsam im freien Zustande wären; als für alle chemischen Vorgänge gültig betrachtet er die Auffassung, dafs zwei auf einander einwirkende zusammengesetzte Molecule $\left(\begin{matrix}a \\ a_1\end{matrix}\middle|\begin{matrix}b \\ b_1\end{matrix}\right)$ zunächst sich anziehen und aneinanderlegen, wobei die bisher jedes einzelne zusammenhaltende Verwandtschaftskraft geschwächt wird $\left(\begin{matrix}a\ b \\ a_1 b_1\end{matrix}\right.$; dieses Zwischenstadium wechselseitiger Zersetzung, Vereinigung der Atome mehrerer Molecule zu Einer Verbindung, läfst sich manchmal festhalten), und wo alsdann Atome in stärksten Zusammenhang kommen können $\left(\frac{a\ b}{a_1 b_1}\right)$, die vorher den verschiedenen Moleculen angehört hatten. — Kekulé erörtert weiter die Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Verbindungen. Er hebt nochmals hervor, dafs ein Radical der bei einer bestimmten Reaction gerade unangegriffen bleibende Rest ist, und dafs, je nachdem eine Zersetzung tiefer oder weniger tief eingreift, verschieden grofse Radicale angenommen werden können, und somit auch, da die Beziehung einer Substanz auf einen oder den anderen Typus von der Annahme der Radicale abhängt, dieselbe Substanz verschiedenen Typen zugezählt werden kann. Die s. g. rationellen Formeln fafst er lediglich auf als Umsetzungsformeln, welche die bei gewissen Reactionen unangegriffen bleibenden Atomgruppen (Radicale) andeuten oder (in den Typen) die bei gewissen oft wiederkehrenden Metamorphosen gerade eine Rolle spielenden Bestandtheile hervorheben. — Er betrachtet weiter die Radicale in ihren Beziehungen zu den in ihnen enthaltenen Elementen, namentlich, wie die Ein- oder Mehratomigkeit eines Radicals durch die Art und die Zahl der in ihm enthaltenen elementaren Atome bedingt ist. In dem Radical der Schwefelsäure

Constitution der organischen Verbindungen.

$S\begin{cases}\Theta\\\Theta\end{cases}$ sind 3 zweiatomige (2 Verwandtschaftseinheiten repräsentirende) elementare Atome; von den 6 Verwandtschaftseinheiten werden 4 verbraucht, um die 3 Atome selbst zusammenzuhalten, und die 2 übrig bleibenden lassen die Atomgruppe $S\begin{cases}\Theta\\\Theta\end{cases}$ zweiatomig sein (sich mit 2 Cl verbinden, oder in dem Typus $H_2\Theta$ 2 H ersetzen). Für den Kohlenstoff hebt Kekulé hervor, dafs die in den einfachsten Verbindungen (z. B. $\mathrm{C}H_4$, $\mathrm{C}H_3Cl$, $\mathrm{C}\Theta_2$, $\mathrm{C}\Theta Cl_2$, $\mathrm{C}NH$ u. a.) vorkommende kleinste Menge desselben (C) mit 4 At. eines einatomigen oder mit 2 At. eines zweiatomigen Elements u. s. f. verbunden ist. Er betrachtet den Kohlenstoff (C = 12) als vieratomig. Für die mehrere Atome Kohlenstoff enthaltenden Substanzen nimmt er an, dafs ein Theil der Atome wenigstens ebenso durch die Affinität des Kohlenstoffs in der Verbindung gehalten werde, und dafs die Kohlenstoffatome selbst sich an einander lagern, wobei ein Theil der Affinität des einen gegen einen eben so grofsen Theil der Affinität des anderen gebunden wird; er erläutert an Beispielen, wie dies für Verbindungen von verschiedenem Kohlenstoffgehalt aufzufassen ist. Er bespricht noch, dafs nicht immer die an den Kohlenstoff sich anlagernden Atome als durch die Verwandtschaft des Kohlenstoffs gebunden zu betrachten sind, sondern dafs sich eben so gut annehmen läfst, bei mehratomigen Elementen (Θ, N u. a.) werde nur ein Theil der Verwandtschaft dieser an den Kohlenstoff gebunden und ein anderer Theil bleibe übrig, der durch andere Elemente gebunden werden könne, so dafs diese letzteren mit dem Kohlenstoff nur indirect in Verbindung stehen. — Endlich theilt Kekulé noch die Principien einer Classification der organischen Verbindungen mit, die auf die Ein- oder Mehratomigkeit der Radicale gegründet ist; wir geben hier für die Radicale die Uebersicht der allgemeinen Formeln, deren jede eine Reihe homologer Radicale repräsentirt :

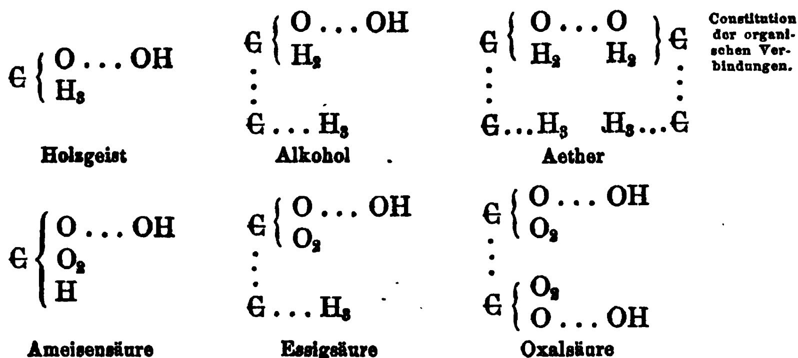
Constitution der organischen Verbindungen.

Einatomige Radicale :	$Ꞓ_nH_{2n+1}$	$Ꞓ_nH_{2n-1}Θ$	
Zweiatomige Radicale :	$Ꞓ_nH_{2n}$	$Ꞓ_nH_{2n-2}Θ$	$Ꞓ_nH_{2n-4}Θ_2$
Dreiatomige Radicale : (auch einatomig)	$Ꞓ_nH_{2n-1}$	$Ꞓ_nH_{2n-3}Θ$	

A. S. Couper (1) hat eine Theorie der organischen Verbindungen veröffentlicht, in welcher sich mehrere der von Kekulé bereits hervorgehobenen Gesichtspunkte wiederfinden (2). Couper unterscheidet eine Wahlverwandtschaft, die zwischen verschiedenen Elementen mit verschiedener Intensität stattfindet, und eine Gradverwandtschaft, die ein Element auf ein anderes ausübt, mit welchem es sich nach mehreren bestimmten Proportionen vereinigen kann. Die Verwandtschaftsgrade des Kohlenstoffs betrachtet er als ausgedrückt durch $ꞒO_2$ und $ꞒO_4$ ($Ꞓ = 12$; $O = 8$). Die Wahlverwandtschaft des Kohlenstoffs ist nach ihm namentlich dadurch characterisirt, dafs derselbe sich mit gleichviel Aequivalenten Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Schwefel u. a. verbindet, welche Elemente sich auch gegenseitig vertreten können, um seinem Verbindungsvermögen zu genügen; und weiter dadurch, dafs er sich mit sich selbst verbindet. Den Kohlenstoff ($Ꞓ = 12$) betrachtet auch Couper als vieratomig. Alle organischen Verbindungen lassen sich nach ihm repräsentiren durch das Symbol $nꞒM_4$ oder durch $nꞒM_4 - mM_2$ (wo $m < n$). Wie sich Couper das Verbindungsvermögen des Kohlenstoffs durch Vereinigung desselben mit anderen Elementen (vom Sauerstoff nimmt er an, dafs dieser noch auf eine andere Sauerstoffverbindung, HO z. B., Verwandtschaft ausüben könne) und mit sich selbst befriedigt denkt, mögen die Formeln :

(1) Ann. ch. phys. [3] LIII, 469; Phil. Mag. [4] XVI, 104; im Ausz. Compt. rend. XLVI, 1152; Ann. Ch. Pharm. CX, 46. — (2) Wie auch Kekulé selbst (Compt. rend. XLVII, 378; Phil. Mag. [4] XVI, 478) erinnert hat.

Constitution der organischen Verbindungen.



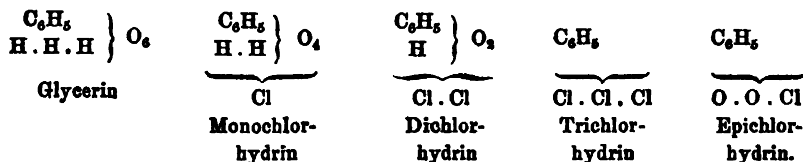
beispielsweise andeuten. Specieller auf die von ihm aufgestellten Formeln und Ansichten einzugehen, würde die diesem Bericht gesteckten Grenzen überschreiten. Wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen; ebenso auch bezüglich der kritischen Bemerkungen über diese Theorie, welche A. Wurtz (1) und in ausführlicherer Weise A. Butlerow (2) veröffentlicht haben, und der theoretischen Erörterungen, welche der Letztere bei dieser Gelegenheit darlegt.

Es war bereits durch Williamson, Odling, Wurtz (3) angeregt, gewisse Verbindungen, Chlorüre und s. g. Oxydhydrate, in der Art auf einander zu beziehen, dafs man Cl in den einen als HO_2 in den anderen vertretend betrachtet. Weltzien (4) hat in einer Abhandlung über Derivation und Formulirung einiger Verbindungen diese Anschauungsweise und die Vortheile, die sie bieten kann, weiter entwickelt, namentlich auch dahin, auch O als HO_2 vertretend anzusehen. Um anzudeuten, wann Cl und O nicht H sondern HO_2 vertretend in Formeln angenommen sind, schreibt er letztere in folgender Weise, wo zugleich

(1) Rép. chim. pure I, 51. — (2) Ann. Ch. Pharm. CX, 51. — (3) Vgl. z. B. Jahresber. f. 1855, 629. — (4) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 33; im Ausz. Rép. chim. pure I, 121 (vgl. die hier von Wurtz niedergelegten Bemerkungen).

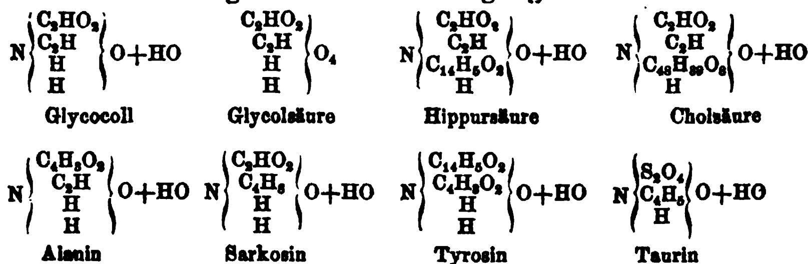
Constitution der organischen Verbindungen.

die Vortheile für die Beziehung verschiedener vom Glycerin sich ableitender Verbindungen auf dieses ersichtlich sind :

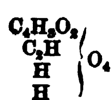
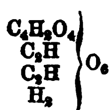
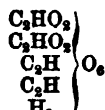
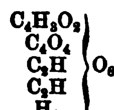


Weltzien vertheidigt die Ansicht, daſs Sauerstoff und Schwefel, wenn auch in vielen Verbindungen mit den kleinsten Wirkungswerthen 16 und 32 (Θ und S) auftretend, doch auch in einzelnen Verbindungen mit den Wirkungswerthen 8 und 16 (O und S) auftreten können. Wir müssen bezüglich dessen, was er zur Unterstützung dieser Ansicht und der im Vorstehenden angedeuteten Formulirung einer Anzahl chemischer Verbindungen beibringt, auf die Abhandlung selbst verweisen.

W. Gibbs (1) hat seine Ansichten über die rationelle Constitution einiger organischer Verbindungen veröffentlicht. Er bezieht dieselben auf den Typus Wasser HO + HO oder H_nO_n, unter Annahme der Vertretung von Wasserstoff durch einatomige Radicale C_nH_{n-1}, $C_nH_{n-1}O_2$ u. a., oder ein substituirtes Ammonium, oder auch durch zweiatomige wie S_2O_4, C_4O_4, $C_4H_2O_4$ u. a. Ohne hier in die Einzelnheiten seiner Deductionen eingehen zu können, geben wir nur für einige der wichtigsten von ihm besprochenen Verbindungen die denselben beigelegten Formeln :



(1) Sill. Am. J. [2] XXV, 18; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 89.

Milchsäure Aepfelsäure Citronsäure

L. Henry hat Betrachtungen über einige Klassen organischer Verbindungen und über die organischen Radicale im Allgemeinen angestellt, bezüglich deren ein Bericht von Stas (1) vorliegt, auf welchen wir verweisen müssen.

M. Traube (2) hat eine Theorie der Gährungs- und Verwesungserscheinungen, so wie der Fermentwirkungen überhaupt, veröffentlicht. Er bestreitet sowohl die Ansicht, dafs die Gährung mit der Entwickelung von Organismen in nothwendigem Zusammenhange stehe, als auch die, dafs die Einleitung der Gährung auf einer Uebertragung der chemischen Bewegung von dem Ferment auf die gährungsfähige Substanz beruhe (als gegen die letztere Ansicht sprechend betrachtet Traube, dafs Pyrogallussäure und Schwefelkalium, wenn sie neben Traubenzucker in Lösung sind, allmälig oxydirt werden, ohne dafs die Oxydation sich auf den Traubenzucker überträgt). Traube betrachtet die Fäulnifs- und Verwesungsfermente als bestimmte chemische Verbindungen, entstanden aus der Umsetzung der Proteïnstoffe mit Wasser, vielleicht unter Mitwirkung des Sauerstoffs, und auch die in den Organismen vorhandenen Fermente als höchst wahrscheinlich so entstanden. Die Fermente haben nach Traube allgemein die Fähigkeit, Sauerstoff aufzunehmen und auf andere Körper zu übertragen, nach der Abgabe des Sauerstoffs neue Mengen desselben aufzunehmen, wieder zu übertragen u. s. f., und in dieser Weise Gährungen und Verwesungen zu bewirken. Unter den Fermenten unterscheidet er : *1)* solche, die nur freien Gährung und Fäulnifs.

(1) Instit. 1858, 217. — (2) Pogg. Ann. CIII, 331; im Ausz. Rép. chim. pure I, 44; ausführlich in seiner Schrift : Theorie der Fermentwirkungen, Berlin 1858.

Gährung und Fäulnifs. Sauerstoff mit Leichtigkeit aufzunehmen vermögen, ihn nur lose gebunden enthalten und leicht abgeben (Verwesungsfermente); 2) solche (Reductionsfermente), die auch bereits gebundenen Sauerstoff aufnehmen, namentlich in Berührung mit Wasser und einer anderen Substanz den Sauerstoff des Wassers an sich ziehen, während die andere Substanz (z. B. Indigo oder Indigschwefelsäure) den Wasserstoff aufnimmt (hieran reihen sich die Gährungen, wo ein Ferment unter Mitwirkung einer Atomgruppe *A* einer vorhandenen Substanz das Wasser zersetzt, *A* den Wasserstoff aufnimmt, das Ferment den Sauerstoff um ihn auf eine andere Atomgruppe *B* derselben Substanz zu übertragen; so erklärt Traube die Gährung des Harnstoffs unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak, so die geistige Gährung des Traubenzuckers u. a.); 3) solche (höchstes Fäulnifsferment), welche auch ohne Hinzutreten einer zweiten Affinität zum Wasserstoff das Wasser direct zu zersetzen im Stande sind, wobei sich der Wasserstoff frei entwickelt (solches Ferment entwickelt sich im vorgeschrittenen Stadium der Fäulnifs des Klebers und des Kässtoffs und wirkt z. B. bei der fauligen Gährung des milchs. Kalks). Die Verwesungsfermente enthalten den aufgenommenen Sauerstoff am losesten gebunden, die Reductionsfermente enthalten ihn stärker und das höchste Fäulnifsferment enthält ihn am stärksten gebunden; Traube erörtert, wie hiernach verschiedene der Gährung oder Verwesung fähige Substanzen zur Einleitung einer solchen Veränderung verschiedener Fermente bedürfen. Wir verweisen bezüglich der Einzelnheiten auf die Abhandlung und heben nur noch aus dem von Traube für die Unterstützung seiner Ansichten Beigebrachten Folgendes hervor. — Als allgemein gültiges Gesetz stellt er hin, dafs, wenn ein Körper *A*, der direct aus der Luft freien Sauerstoff aufnimmt, neben einem Körper *B* befindlich ist, der dies nicht im Stande ist, wohl aber dem Körper *A* den aufgenommenen Sauerstoff zu entziehen vermag, in allen Fällen die Verwesung (langsame

Verbrennung) einer unbegrenzten Menge von *B* durch eine verschwindend kleine Menge von *A* bewirkt wird. Traubenzucker in kalischer Lösung nimmt keinen Sauerstoff aus der Luft auf, aber eine kleine Menge zugesetzter Indigschwefelsäure vermittelt durch stets sich erneuernde Sauerstoffaufnahme aus der Luft und Abgabe an den Zucker allmälig die vollständige Oxydation des letzteren; ebenso beruhen die durch fein zertheiltes Platin bewirkten langsamen Verbrennungen auf abwechselnder Aufnahme und Abgabe von Sauerstoff durch das Platin. Traube führt, an die schon länger bekannten reducirenden Wirkungen faulender vegetabilischer und thierischer Substanzen erinnernd, noch an, dafs nach seinen Versuchen bei der Fäulnifs aller Proteïn- und Leimstoffe Fermente mit starkem Reductionsvermögen entstehen, und dafs auch unter den in den Organismen vorkommenden Fermenten solche, die stark reducirend wirken, sich finden; ganz frisch gewaschene Hefe, mit etwas verdünntem kohlens. Ammoniak und Indigschwefelsäure versetzt, bewirkt die Reduction der letzteren bei gewöhnlicher Temperatur unter Umständen in einigen Minuten, und auch die Diastase scheint ähnliche Eigenschaften zu besitzen. Um nachzuweisen, dafs die Fermente den durch Reduction anderer Körper aufgenommenen Sauerstoff an dritte Körper abzugeben vermögen, fügte er zu einer Mischung von Hefe, kohlens. Ammoniak und mehr Indigschwefelsäure, als die Hefe für sich allein zu reduciren vermochte, etwas Rohrzuckerlösung, wo nach einigen Stunden vollständige Reduction der Indigschwefelsäure erfolgte, während eine gleiche Mischung, zu der kein Rohrzucker zugesetzt worden, sich fast gar nicht verändert hatte (Zucker für sich allein ist unter denselben Umständen, ohne Mithülfe der Hefe, nicht im Stande, Indigschwefelsäure zu reduciren); ähnliche Versuche stellte Traube auch mit Fäulnifsfermenten an. Traube kommt weiter zu dem Resultat, dafs nicht nur die Fermente, sondern auch andere Körper von genau bekannter Zusammensetzung und Constitution die

Gährung und Fäulnifs.

Gährung und Fäulnifs. Fähigkeit besitzen, anderen Körpern Sauerstoff zu entziehen um ihn an dritte Körper abzugeben. Traubenzucker reducirt Kupferoxydlösung bei Gegenwart von viel Chlorammonium selbst nicht bei Kochhitze; aber auf Zusatz dieser Mischung zu reducirter Indigschwefelsäure bläut sich diese sofort und übergiebt den aufgenommenen Sauerstoff an den Zucker, und nach einiger Zeit ist das Kupferoxyd gänzlich zu Oxydul reducirt, der Traubenzucker hingegen oxydirt, die Indigschwefelsäure ist unverändert geblieben; Traube hebt hervor, dafs die Indigschwefelsäure, die viel leichter reducirt wird als Kupferoxyd, doch diesem den Sauerstoff mit Leichtigkeit entzieht, und dafs die Fähigkeit der Fermente, Gährungen zu erregen, auf einer ähnlichen Eigenthümlichkeit beruht, nämlich leichter reducirt zu werden als solche Körper, denen sie selbst den Sauerstoff zu entziehen vermögen. — Auch bezüglich der Erörterung, wie weit sich die Verwesungs- und Gährungserscheinungen auf die bis jetzt bekannten Affinitätsgesetze zurückführen lassen, müssen wir auf Traube's ausführliche Darlegung verweisen, da ein kürzerer Auszug derselben sich nicht wohl geben läfst.

Was die Gährung des Zuckers, namentlich Thatsächliches bezüglich derselben, betrifft, vgl. bei Zucker.

Ein Aufsatz von W. K. Sullivan (1) über einige Producte der Fäulnifs vegetabilischer und thierischer Substanzen betrifft namentlich die dabei sich bildenden Säuren und Basen. Bei der Fäulnifs eines aus Waizenmehl und Wasser bereiteten Taiges entwickelte sich fast nur Kohlensäure, welcher sehr geringe Mengen von Sumpfgas und freiem Wasserstoffgas beigemischt waren (das Gas war frei von Schwefelwasserstoff); der in dem Mehl enthaltene Kleber verlor an Zähigkeit und an Vermögen, in salzs. Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach links zu drehen.

(1) Atlantis, Journal of the Catholic University of Ireland, I, 202.

Die Fäulnifs schritt nach einiger Zeit kaum mehr weiter vor, in Folge des Vorhandenseins freier Säuren (Taig, welchem kohlens. Kalk beigemischt war, faulte viel rascher). Die sich bildenden Säuren waren nach Sullivan Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure, vielleicht auch Ameisensäure; von sich bildenden Basen betrachtet er, abgesehen von Ammoniak, als mit Sicherheit nachgewiesen Trimethylamin, Aethylamin und Amylamin. — Die Fäulnifs einer aus Gehirn und Wasser angerührten Masse ging sehr rasch voran; die Flüssigkeit wurde nie entschieden sauer; unter den sich entwickelnden Gasen waren Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas.

Cyanverbindungen. Cyanbildung.

Langlois (1) überzeugte sich durch sorgfältige Versuche, dafs die Cyanbildung beim Hinüberleiten von Stickgas über ein glühendes Gemenge von Kali und Kohle unabhängig ist von einem Wassergehalt der auf einander wirkenden Substanzen. Es erzeugte sich Cyan ebensowohl aus feuchtem, wie aus vollkommen trockenem Stickgas, welches man über in einer Porcellanröhre stark erhitzte Gemenge von Kali und Kohle, oder von völlig trockenem kohlens. Kali und Kohle leitete. Wählt man statt der Porcellanröhren innen mit Bleioxydsilicat glasirte Röhren, so bildet sich kein Cyan, weder mit feuchtem noch mit trockenem Stickgas, und dem Gemenge von Kali und Kohle zugefügtes Cyankalium verschwindet in solchen Röhren in der Glühhitze.

Löst man, nach Z. Roussin (2), ein Gemenge von 4 Aeq. geschmolzenem essigs. Kali, 3 Aeq. Salpeter und

(1) Ann. ch. phys. [3] LII, 326; Dingl. pol. J. CXLIX, 56. — (2) Compt. rend. XLVII, 875; Instit. 1858, 400; Chem. Centr. 1859, 32; Dingl. pol. J. CLI, 67.

5 Aeq. ätzendem oder kohlens. Kali in wenig Wasser, verdampft und erhitzt den Rückstand zum Schmelzen, so verpufft die Masse bei etwa 350° und enthält dann eine beträchtliche Menge von Cyankalium : $4(C_4H_3O_3, KO) + 3(NO_5, KO) + 5KO = 3C_2NK + 9(CO_2, KO) + 12HO + C$. Zusatz von Kohlenpulver zu dem Gemenge bewirkt zwar eine geringe Vermehrung des Cyangehalts, jedoch lange nicht im theoretischen Verhältnifs. Ein inniges Gemenge von Kienrufs, essigs., salpetrigs. und kohlens. Kali liefert dagegen das meiste Cyankalium. (Aus 13 Grm. essigs. Kali wurden 2,6 Grm. Berlinerblau erhalten.) Mit Stärkmehl, Sägespähnen, Seife und Weinstein, als Ersatz des essigs. Kalis, bilden sich nur geringe Mengen von Cyankalium.

Cyankalium. G. C. Wittstein (1) beschreibt die von ihm zur Erzielung eines weifsen (cyansäurehaltigen) Cyankaliums angewendeten practischen Handgriffe.

Doppelverbindungen des Cyanquecksilbers. A. Geuther (2) zeigt, dafs die Doppelverbindungen des Cyanquecksilbers, in welchen nach der gewöhnlichen Batrachtungsweise auf 1 At. eines Haloïd- oder Sauerstoffsalzes 2 At. Cyanquecksilber enthalten ist, wie z. B. 2HgCy, KJ oder 2HgCy, KCl, vielmehr nach den Formeln KCy, HgCy, HgJ und KCy, HgCy, HgCl zusammengesetzt seien, sofern nur solche binäre Verbindungen sich mit einander vereinigen können, welche ein Element als gemeinschaftliches besitzen. Auch erhält man diese Verbindungen leicht und schön krystallisirt, wenn man in 1 Aeq. Cyanquecksilber-Cyankaliumlösung 1 Aeq. Quecksilberchlorid oder -jodid auflöst. Dafs darin nicht alles Cyan mit Quecksilber verbunden ist, zeige ihr Verhalten zu arseniger Säure und Benzoësäure, welche daraus Blau-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 191; Dingl. pol. J. CXLIX, 157. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVI, 241; J. pr. Chem. LXXIV, 382; Chem. Centr. 1858, 625.

säure entbinden. Eine Doppelverbindung von der Formel KCy, HgCy, (HgO, CrO_3) erhält man durch längeres Kochen äquivalenter Mengen von Cyanquecksilberkaliumlösung mit basisch-chroms. Quecksilberoxyd in schönen gelben Krystallen aus der Mutterlauge. Das diesem chroms. Salze entsprechende schwefels. Salz scheint nicht zu existiren. Dagegen erhält man leicht durch Zusammenbringen der betreffenden Salze in äquivalenter Menge die Verbindung AgCy, HgCy, (HgO, NO_5) + 4HO. Sie bildet schöne lange Nadeln, welche über 100° schmelzen und dann verpuffen. Vermischt man die wässerige Lösung von 1 Aeq. Cyanquecksilber mit 1 Aeq. Cyansilber und 1 Aeq. neutralem schwefels. Quecksilberoxyd und kocht das Gemenge unter Wasserzusatz, bis fast alles Cyansilber und basisch-schwefels. Quecksilberoxyd verschwunden ist, so erhält man aus der heifs filtrirten Flüssigkeit beim Verdampfen farblose Krystalle der Verbindung AgCy, HgCy, (HgO, SO_3) + HO.

Verbindungen von Cyansilber mit Cyanalkalimetallen.

Nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen (1) über das zur galvanischen Versilberung so häufig angewendete Doppelsalz von Cyansilber und Cyankalium krystallisirt dasselbe in sechsseitigen Tafeln und rhombischen Säulen. In der letzteren Form haben Glafsford u. Napier, als Verlust bei der Analyse (des bei 105° getrockneten Salzes) 1 At. Wasser angenommen. S. Baup (2) hat nun gefunden, dafs das in sechsseitigen Tafeln krystallisirende Salz das normale Cyansilber-Cyankalium, AgCy, KCy, ist, welches sich bei Anwendung reiner Materialien stets erzeugt. Es krystallisirt beim Erkalten in federförmigen Lamellen oder beim langsamen Verdunsten in sechsseitigen Tafeln, niemals in Rhomboëdern. Es bedarf 4 Th. Wasser von 20° und 25 Th. 85proc. Alkohol von 20° zur Auflösung. Es färbt sich nicht im Sonnenlicht und macht auch auf Papier oder

(1) L. 1, Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., IV, 425. — (2) Ann. ch. phys. [3] LIII, 462; im Ausz. Rép. chim. pure I, 84.

auf der Haut keine Flecke, wie andere Silbersalze. Auch das durch Salpetersäure aus diesem Salz gefällte Cyansilber ist im Lichte unveränderlich. Das aus der Mutterlauge der vorigen Verbindung in kurzen rhomboïdalen Prismen anschiefsende, ebenfalls stets wasserfreie Salz ist Cyansilber-Cyankalium-Natrium von der Formel 2(KCy, AgCy) + NaCy, AgCy, dessen Natriumgehalt von der Potasche abstammt, die zur Bereitung des Cyankaliums verwendet wird. Es löst sich in 4,4 Th. Wasser von 15° und in 22 Th. Alkohol von 17°. — Cyansilber-Cyannatrium, AgCy, NaCy, durch Sättigen einer Lösung von Cyannatrium mit Cyansilber erhalten, bildet wasserfreie blätterige Krystalle. Es löst sich in 5 Th. Wasser von 20° und in 24 Th. 85proc. Alkohols von derselben Temperatur.

Eisencyanür. Nach Versuchen von R. Fresenius (1) ist der gelbrothe flockige Niederschlag, welcher durch Cyankalium aus einem Eisenoxydulsalz gefällt wird, im Wesentlichen Eisencyanür, FeCy, welches Cyankalium in wechselnder Menge (nach einer Bestimmung 14,79 pC.) enthält. Der Cyankaliumgehalt ist um so geringer, je mehr das Eisensalz bei der Fällung vorwaltete. Der Niederschlag ist in Cyankalium unter Bildung von Ferrocyankalium löslich; mit verdünnter Kalilauge entsteht dasselbe Salz, unter Ausscheidung von Eisenoxydulhydrat. Im ausgewaschenen Zustande färbt er sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme blau.

Ferro- und Ferridcyankalium. O. B. Kühn (2) beschreibt, im Anschlufs an frühere ähnliche Versuche (3), das Verhalten von Ferro- und Ferridcyankalium zu den Sauerstoff-, Schwefel- und Cyanverbindungen des Kupfers. Wir verweisen auch hier wieder auf die Abhandlung.

Kaliumeisenkupfercyanür. Bolley (4) beobachtete in einer mit Cyankalium und (eisenhaltigem) Kupfervitriol dargestellten, schon längere

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 210; J. pr. Chem. LXXIV, 252; Chem. Centr. 1858, 619. — (2) Zeitschr. Pharm. 1858, 97. — (3) Jahresber. f. 1853, 405. — (4) Ann. Ch. Pharm. CVI, 228; J. pr. Chem. LXXIV, 256; Chem. Centr. 1858, 944.

Zeit stehenden Verkupferungsflüssigkeit dem Chromalaun ähnliche braunrothe Krystalle, deren Analyse zur Formel 3KCy, $2Cu_2Cy$, 2FeCy + 8HO führte. Durch Kochen von Kupfercyanür, Cu_2Cy, mit Ferrocyankaliumlösung, Filtriren und Erkaltenlassen erhielt F. Moldenhauer ein chocoladebraunes Pulver, von gleicher Zusammensetzung wie die obigen Krystalle.

Nitroprussidverbindungen.

Aus dem Zerfallen des Nitroprussidnatriums beim Kochen mit Alkalien in Stickgas, Eisenoxyd, salpetrigs. Alkali und Ferrocyanalkalimetall sucht J. G. Gentele (1) zu begründen, dafs die Nitroprussidmetalle nach der Formel NCy_3, 2(FeCyMO) zusammengesetzt seien.

Cyanplatinverbindungen.

Ueber die krystallographischen und die optischen Eigenschaften einer gröfseren Zahl von Cyanplatinverbindungen, sowie auch mehrerer Schwefelcyanplatinverbindungen, hat Grailich (2) eingehende Mittheilungen gemacht.

Nach Versuchen von C. v. Thann (3) gelingt es nicht, durch Einwirkung von Jodäthyl auf trockenes Platincyansilber den Aether der Platinblausäure darzustellen. Leitet man aber in die Lösung der letzteren in absolutem Alkohol trockenes salzs. Gas, so erhält man kleine morgenrothe, sehr leicht zersetzbare Nadeln von der Formel: $PtCy_2$, C_4H_5, H_2O_2. Nach Grailich sind die Krystalle rhombisch, Combinationen eines Prisma's mit der basischen Endfläche und mit einem Doma. Unter dem Mikroscop ist die Körperfarbe braun, die Oberflächenfarbe vom hellen Lasurblau bis dunkelstahlblau. Die Verbindung ist neutral, äufserst leicht in Alkohol, in Aether nur theilweise löslich; mit Wasser zerfällt sie in Platincyanwasserstoff und in Alkohol. Dieselbe Zersetzung erleidet das wasserhaltige Platincyanäthyl beim Erwärmen im Wasserbad; bei höherer Temperatur zersetzt

(1) J. pr. Chem. LXXIV, 199. — (2) Krystallographisch-optische Untersuchungen (vgl. S. 3), 99 ff. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXI, 26; Ann. Ch. Pharm. CVII, 315; J. pr. Chem. LXXV, 190; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 787; Chem. Gaz. 1859, 41.

Cyanplatinverbindungen.

es sich dagegen in Platincyanür, Cyanäthyl und Wasser. Die wasserfreie Verbindung $PtCy_2$, C_4H_5, läfst sich nicht isoliren. In einer concentrirten alkoholischen, mit 4 bis 5 Vol. Aether vermischten Lösung des Platincyanäthyls bildeh sich nach dem Zusatz von überschüssigem wässerigem Ammoniak farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, deren Eigenschaften, Reactionen und Zusammensetzung mit denen des von Buckton (1) dargestellten Diplatosammoniumplatincyanids, $Pt_2Cy_2N_2H_6$, übereinstimmen. Aus der alkoholischen Lösung der eingetrockneten Mutterlauge krystallisirte zuerst wasserhaltiges Platincyanammonium, $PtCy_2NH_4$, H_2O_2, dann eine in gelben Nadeln mit violettem Flächenschiller anschiefsende Verbiudung, deren Platingehalt (50,98 pC.) auf Platincyanäthylammonium, $PtCy_2$, NH_3, C_4H_5, deutet. In trockenem Ammoniakgas verwandelt sich das Platincyanäthyl in weifses wasserfreies Platincyanammonium, nach der Gleichung : $PtCy_2, C_4H_5 + 2NH_3 = PtCy_2NH_4 + NH_2, C_4H_5$. Die Anwesenheit des Aethylamins in dem flüchtigen, in Salzsäure aufgefangenen Antheil der Zersetzungsproducte wird von Thann durch eine Chlorbestimmung des in einer Mischung von Aether und Alkohol löslichen Salzes wahrscheinlich gemacht.

Schwefelcyanverbindungen.

Nach E. A. Hadow (2) wird in der mit einer Säure versetzten Lösung von Schwefelcyanmetallen durch übermangans. Kali nur der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt; wässerige Blausäure bewirkt nur in neutraler oder alkalischer Lösung die Entfärbung des übermangans. Kali's. Auch Mangan- und Bleihyperoxyd bedingen bei Gegenwart einer Säure die Oxydation des Schwefels in Schwefelcyanmetallen zu Schwefelsäure. Hadow vermuthet, dafs hierbei der Bildung von Schwefelsäure die einer Cyanverbindung vorhergehe, welche weniger Schwefel als das Schwefelcyan

(1) Jahresber. f. 1851, 370. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XI, 174; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CVIII, 380.

enthalte. Auch über die bei beginnender Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelcyanmetalle vorübergehend auftretende intensive Röthung der Flüssigkeit hat Hadow Versuche angestellt. Er glaubt, dafs sie auf der Bildung einer nur durch schwache Verwandtschaft veranlafsten Verbindung der salpetrigen Säure beruhe, die der Verbindung von Stickoxyd mit Eisenoxydulsalzen vergleichbar sei.

Chlorcyan.

W. Henke (1) machte die Beobachtung, dafs sich bei der Darstellung von Chlorcyan, durch Sättigen einer (durch Kochen von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser bereiteten) Cyanquecksilberlösung mit Chlor in der Kälte, bei — 7° und darunter, neben gasförmigem Chlorcyan auch viel flüssiges Chlorcyan, Cy_2Cl_2, entwickelte, das sich in den mit dem Entwickelungskolben in Verbindung stehenden U-Röhren verdichtete. Sein bei + 15° liegender Siedepunkt wie seine übrigen Eigenschaften stimmten mit denen des flüssigen Chlorcyans überein; durch Behandeln der Lösung desselben in wasserfreiem Aether mit trockenem Ammoniakgas, Abfiltriren des Salmiaks und Verdunsten der ätherischen Lösung wurde Cyanamid, $NCyH_2$, erhalten, welches bei 40° schmolz, bei 150° in festes Melamin überging und beim Erwärmen der ätherischen Lösung mit etwas Salpetersäure salpeters. Harnstoff lieferte.

Cyanurs. Aethyl.

A. Habich und H. Limpricht (2) haben die Zersetzungsproducte des Cyanuräthers durch Alkalien, worüber von Letzterem schon früher (3) Mittheilungen gemacht worden sind, einer erneuten Untersuchung unterworfen. Der zu diesen Versuchen dienende Cyanuräther, $C_{18}H_{15}N_3O_6$, wurde durch Destillation von cyanurs. Kali mit dem gleichen Volum ätherschwefels. Kalis erhalten (4). Das nur

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 286. — (2) Ann. Ch. Pharm. CV, 395; J. pr. Chem. LXXIV, 74; Chem. Centr. 1858, 461; Instit. 1858, 379; ausführl. Ann. Ch. Pharm. CIX, 101. — (3) Jahresber. f. 1850, 351. — (4) A. Wurtz (Rép. chim. pure I, 216) erinnert daran, dafs er dieses früher von ihm angewendete Verfahren durch das bequemere der Destillation eines Gemenges von cyans. und ätherschwefels. Kali ersetzt habe.

Cyanurs. Aethyl.

zum Theil krystallinische Destillat enthält, aufser Cyanuräther, kohlens. Ammoniak, Aethylamin, Cyanäthyl und andere Producte. Aus der Lösung in Weingeist, die man so lange gekocht hat, bis eine fast klare Flüssigkeit sich bildet, scheidet sich zuerst ein flockiger Niederschlag, dann Krystalle des Cyanuräthers ab, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist rein erhalten werden. Die Krystalle sind (nach Dauber, übereinstimmend mit Rammelsberg's (1) Bestimmung) rhombische Combinationen, $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 128^0$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ an der Hauptaxe $= 93^0 5'$). Der Aether besitzt den von Wurtz (2) ermittelten Schmelz- und Siedepunkt, verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und löst sich leicht und unzersetzt in Säuren, selbst in heifser concentrirter Salpetersäure. Er bildet sich auch durch Erhitzen von zwei- oder dreibasischem cyanurs. Silber mit Jodäthyl auf 120⁰. Durch Destillation mit Phosphorsuperchlorid erleidet er keine Zersetzung. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt er nicht sogleich in Kohlensäure und Aethylamin, sondern es treten noch Zwischenproducte auf, welche bei Anwendung von Barytwasser leichter zu isoliren sind. Beim Kochen mit Barytwasser scheidet sich kohlens. Baryt aus und die durch Kohlensäure vom Baryt befreite Lösung liefert beim Verdunsten ein in Wasser schwer, in Weingeist und Aether leicht lösliches Liquidum, welches sich beim Erwärmen auf 170 bis 200⁰ zersetzt. Dieser Körper, dessen Formel $C_{16}H_{17}N_3O_4$ aus seinen Zersetzungsproducten abgeleitet ist, bildet sich aus dem Cyanuräther nach der Gleichung : $C_{18}H_{15}N_3O_6 + 2\,HO = C_{16}H_{17}N_3O_4 + C_2O_4$. Er zerfällt bei der Destillation in, anfangs übergehenden, Cyansäureäther und in Diäthylharnstoff : $C_{16}H_{17}N_3O_4 = C_6H_5NO_2 + C_{10}H_{12}N_2O_2$. Der Diäthylharnstoff, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, krystallisirt nach mehrmaligem Destilliren und Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether in langen Prismen, welche bei 106^0

(1) Jahresber. f. 1857, 273. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 691.

schmelzen und bei etwa 250° unzersetzt destilliren; mit Kalilauge oder Kalkhydrat erhitzt zerfällt er in Kohlensäure und Aethylamin: $C_{10}H_{12}N_2O_2 + 2\,HO = 2\,C_4H_7N + C_2O_4$; in trockenem salzs. Gas verwandelt er sich in eine dickflüssige Masse, welche bei der Destillation in salzs. Cyansäureäther und in salzs. Aethylamin zerfällt: $C_{10}H_{12}N_2O_2 + 2\,HCl = C_6H_5NO_2, HCl + C_4H_7N, HCl$. Der salzs. Cyansäureäther siedet bei 95°, riecht penetrant, zu Thränen reizend, und zerfällt mit Wasser sogleich in Kohlensäure und salzs. Aethylamin; er bildet sich auch direct durch Einleiten von salzs. Gas in Cyansäureäther. Gegen Chlor verhält sich der Diäthylharnstoff ähnlich wie gegen Salzsäure, sofern als Hauptzersetzungsproducte ebenfalls salzs. Cyansäureäther und salzs. Aethylamin auftreten. Erwärmt man Cyanuräther in trockenem Chlorgas auf 150°, so bildet sich unter Salzsäureentwickelung eine in Wasser unlösliche, in absolutem Alkohol lösliche, nicht destillirbare Masse, deren Analyse der Formel $C_{18}H_{11}Cl_4N_3O_6$ entspricht, wonach also in dem Cyanuräther 4 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt wurden; mit weingeistigem Kali zerfällt der gechlorte Cyanuräther schon in der Kälte, unter Bildung von Chlorkalium, kohlens. Kali und eine dem gechlorten Cyanuräther ähnliche zähe Substanz, für welche Habich und Limpricht die Formel $C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_4$ aufstellen. Cyanurs. Aethyl.

Die Mutterlaugen, aus welchen nach der obigen Bereitung der Cyanuräther herauskrystallisirt ist, hinterlassen nach dem Verdunsten des Weingeistes einen braunen dickflüssigen Rückstand. Kocht man diesen mit Barytwasser, fällt dann, wenn sich keine flüchtigen Basen mehr entwickeln, den Barytüberschufs mit Kohlensäure aus und verdunstet das Filtrat, so scheidet sich zuerst der ölartige Körper $C_{16}H_{17}N_3O_4$ und dann, beim längeren Stehen, krystallinische Rinden einer Barytverbindung aus. Durch Zersetzung dieser Verbindung mit Schwefelsäure in heifser wässeriger Lösung erhält man *Diäthylcyanursäure*, $C_{14}H_{11}N_3O_6$, welche in harten, durchsichtigen, dem hexagonalen Diäthylcyanursäure.

System angehörenden Krystallen anschiefst. Die Säure löst sich leicht in Weingeist, Aether und heifsem Wasser, schwierig in kaltem Wasser, schmilzt bei 173° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt. Sie verbindet sich weder mit Ammoniak, noch mit Kali oder Baryt. Das Silbersalz, $C_{14}H_{10}AgN_3O_6$, erhält man in weifsen Nadeln, welche sich aus der mit salpeters. Silber versetzten heifsen ammoniakalischen Lösung der Säure ausscheiden. Ein Quecksilberoxydul- und Bleisalz bilden sich in ähnlicher Weise. Von Barytwasser wird die Diäthylcyanursäure erst beim Erhitzen über 100° zersetzt; es entsteht kohlens. Baryt und Aethylamin, jedoch nicht der ölartige Körper $C_{16}H_{17}N_3O_6$. — Die Diäthylcyanursäure ist schon von A. Wurtz als neben Aethylamin auftretendes Zersetzungsproduct des Aethylharnstoffs beobachtet und beschrieben worden (1).

Knallsäure. J. G. Gentele (2) findet, zum Theil auf eigene, zum Theil auf die analytischen Resultate anderer Chemiker gestützt, dafs aus dem Knallsilber durch Kali nicht, wie man bisher annahm, die Hälfte, sondern nur $^2/_5$ des Silbers fällbar sei. Er stellt hiervon ausgehend für die Knallsäure vermuthungsweise die Formel N_2Cy_3, $3HO + 2(C_2O_3, HO)$ auf, wonach sie Sesquistickstoffcyansäure mit Oxalsäure wäre. Er zeigt weiter, dafs die von Howard (64,7 pC.) und von Liebig (56,9 pC.) ermittelten Quecksilbermengen des Knallquecksilbers, so wie der Kaligehalt (14,9 pC.) und Natrongehalt (11,3 pC.) des Knallsilberkaliums und Knallsilbernatriums mit obiger Formel in Einklang zu bringen seien. Nach seinen Versuchen giebt es Knallquecksilber, in welchem das Quecksilber als Oxyd und als Oxydul enthalten ist. Ein von ihm dargestelltes oxydulhaltiges Präparat gab 81,5 bis 82,13 pC. Metall. Die Formel

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 700. — (2) J. pr. Chem. LXXIV, 193; Chem. Centr. 1858, 840; Rép. chim. pure I, 108.

$N_2Cy_3, 3Hg_2O + 2C_2O_3, Hg_2O$ erfordert 82,1 pC. Zersetze man dieses Knallquecksilber noch feucht mit Schwefelwasserstoff, so enthalte das Filtrat Oxalsäure; nach dem Trocknen lasse sich in dieser Weise aber die Oxalsäure nicht mehr nachweisen.

Mellon.

J. G. Gentele (1) theilt Betrachtungen über das Mellon, das Melamin und einige damit in Zusammenhang stehende Verbindungen mit, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

Säuren u. dahin Gehöriges. Hyperoxyde von Säureradicalen.

Brodie (2) hat eine neue Klasse organischer Verbindungen kennen gelehrt, welche sich als Wasserstoffhyperoxyd HO_2 oder H_2O_4 betrachten lassen, worin der Wasserstoff durch sauerstoffhaltige Radicale ersetzt ist. Sie entstehen durch Einwirkung der Chlorverbindungen der letzteren oder der entsprechenden Anhydride auf Baryumhyperoxyd (letzteres reinigt Brodie durch Auflösen in Salzsäure, Fällen mittelst Barytwasser und Trocknen im leeren Raum). Genauer untersucht hat Brodie die Benzoyl- und die Acetylverbindung. Werden äquivalente Mengen Chlorbenzoyl und Baryumhyperoxyd in Wasser gemischt, so erfolgt gegenseitige Zersetzung und *Benzoylhyperoxyd* $C_{14}H_5O_4$ oder $C_{28}H_{10}O_8$ bildet sich; dieses scheidet sich aus der Lösung in Aether in grofsen glänzenden Krystallen aus; etwas über 100° erhitzt zersetzt es sich

(1) J. pr. Chem. LXXIV, 196. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 79; Chem. Gaz. 1858, 475; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 1; Rép. chim. pure I, 225; Ann. ch. phys. [3] LV, 224.

unter schwacher Explosion und Entwickelung von Kohlensäure (bei vorsichtigem Erhitzen verliert $C_{28}H_{10}O_8$ genau C_2O_4 und es hinterbleibt eine mit benzoës. Phenyl isomere, in Aether und in Alkalien ohne Zersetzung lösliche gelbe harzartige Substanz); bei dem Kochen mit Kalilösung wird es zu Sauerstoff und Benzoësäure gespalten. Das *Acetylhyperoxyd* wird bereitet durch sehr allmäliges Mischen (es findet hierbei Wärmeentwicklung statt) äquivalenter Mengen von Essigsäureanhydrid und Baryumhyperoxyd in wasserfreiem Aether, Abdestilliren des Aethers aus der vom essigs. Baryt abfiltrirten Flüssigkeit und Waschen des Rückstands mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction; es wird so eine zähe Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_4H_3O_4$ oder $C_8H_6O_8$ erhalten, welche heftig brennend schmeckt, in Wasser suspendirt schwefels. Indigolösung sofort entfärbt, Manganoxydulsalze höher oxydirt und Ferrocyankalium zu Ferridcyankalium umwandelt, mit Barytwasser übergossen Baryumhyperoxyd und essigs. Baryt bildet, bei dem Erhitzen der kleinsten Menge auf Glas unter Zertrümmerung des letzteren heftig explodirt.

Oxalsäure. L. Possoz (1) hat eine Reihe von Versuchen ausgeführt zur Ermittelung der Menge von Oxalsäure, welche aus verschiedenen organischen Substanzen durch Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat erhalten wird. 300 Th. Kalihydrat und 100 Th. organischer Substanz (Stärkmehl, Sägemehl, Stroh, Heu, Klee, Waizenkleie, Tabakrippen) liefern 100 bis 150 Th. krystallisirte Oxalsäure, wenn man die Lauge damit abdampft und 4 bis 5 Stunden lang auf 200 bis 225° erhitzt. Mit Natronhydrat allein erhalte man stets weit weniger Oxalsäure; ein Gemenge von 1 Th. Natronhydrat mit 2 oder 3 Th. Kalihydrat liefere dagegen eine etwas gröfsere Ausbeute. Possoz empfiehlt die Anwen-

(1) Compt. rend. XLVII, 207, 648; Instit. 1858, 262; Dingl. pol. J. CL, 127, 382.

dung des Natrons zur Fabrikation der Oxalsäure nur für den Fall, wo dieselbe mit dem Procefs der Sodabereitung aus Kochsalz oder Glaubersalz selbst verknüpft werden könne. Oxalsäure.

O. L. Erdmann (1) hat gefunden, dafs die krystallisirte Oxalsäure bei 20° über Schwefelsäure im Verlaufe eines Tages sehr merklich verwittert; in mehreren Wochen verliert sie alles Krystallwasser. Erdmann hält es hiernach für zweckmäfsiger, zur Bereitung von Normalsäure bei Titrirversuchen statt der lufttrockenen krystallisirten die völlig entwässerte (C_2O_3, HO) anzuwenden.

A. Souchay und E. Lenfsen (2) haben den Schlufs ihrer Untersuchungen (3) über oxals. Salze publicirt. *Oxals. Wismuthoxyd*, $2BiO_3$, $3C_4O_6 + 15HO$, scheidet sich beim Vermischen von salpeters. Wismuthoxyd mit überschüssiger Oxalsäure als weifser krystallinischer Niederschlag aus. Bei 100° getrocknet enthält das Salz nur 2 Aeq. Wasser. In höherer Temperatur zerfällt es zu einem Gemenge von oxals. Salz und Wismuthsuboxyd. Das in Wasser unlösliche, in Säuren lösliche Salz zersetzt sich bei längerer Berührung mit Wasser in sich auflösende Oxalsäure und zurückbleibendes basisch-oxals. Wismuthoxyd. — *Oxals. Wismuthoxyd-Kali*, BiO_3, $3KO$, $3C_4O_6 + 2(2KO, C_4O_6) + 24HO$, krystallisirt aus einer heifs gesättigten Lösung von oxals. Wismuthoxyd in neutralem oxals. Kali in kleinen säulenförmigen Krystallen. Aus der Mutterlauge schiefst ein Salz mit geringerem Wismuthgehalt an. Von Wasser werden diese in Weingeist und Aether unlöslichen Salze zersetzt (4). — *Oxals. Wismuthoxyd-Ammoniak*, BiO_3, $3NH_4O$, $3C_4O_6 + 6(2NH_4O, C_4O_6) + 24HO$, erhält man in analoger Weise. Die Darstellung eines Natrondop-

(1) J. pr. Chem. LXXV, 213. — (2) Ann. Ch. Pharm. CV, 245; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 167; Chem. Centr. 1858, 289; Chem. Gaz. 1858, 264. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 446; f. 1857, 289. — (4) Vgl. auch Schwarzenberg, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 499.

Oxalsäure. pelsalzes gelang nicht. Für das basisch-oxals. Wismuthoxyd wurde ein der Formel BiO_3, $C_4O_6 + 2HO$ entsprechender Wismuthoxydgehalt (72,39 pC.) gefunden. Heintz (2) stellte dafür die Formel $2(BiO_3, C_4O_6) + 3HO$ auf. — Basisch-*oxals. Antimonoxyd*, SbO_3, $C_4O_6 + 2HO$, scheidet sich aus einer Mischung von gesättigter wässeriger Oxalsäure mit einer salzs. Lösung von Antimonchlorür nach 24 Stunden als körniger Niederschlag aus. Das Salz verliert bei 100° 1 Aeq. Wasser und wird bei 220° unter Zersetzung wasserfrei. — *Oxals. Antimonoxyd-Kali* SbO_3, $3KO$, $3C_4O_6 + 12HO$ erhält man durch Auflösen von Antimonoxyd in einer heifsen und concentrirten Lösung von saurem oxals. Kali. Das erkaltende Filtrat setzt warzenförmige Krystalle dieses Salzes ab, welches sich in Wasser ohne Zersetzung auflöst, durch Mineralsäuren aber unter Ausscheidung von Oxalsäure oder von basisch-oxals. Antimonoxyd zersetzt wird. Bei 100° verliert es 6 Aeq. Wasser. Das Natrondoppelsalz SbO_3, $3NaO$, $3C_4O_6 + 2NaO$, $C_4O_6 + 20HO$ bildet sich in derselben Weise. — *Oxals. Antimonoxyd-Ammoniak*, SbO_3, $3NH_4O$, $3C_4O_6 + 4HO$, erhält man nur durch Vermischen der concentrirten Lösung von Antimonoxyd in saurem oxals. Ammoniak anfangs mit wenig absolutem Alkohol (wo sich abzufiltrirendes saures oxals. Ammoniak abscheidet), dann mit etwa dem dreifachen Vol. desselben. — *Oxals. Manganoxyd-Kali* erhält man am Besten durch Sättigen von 3 Th. Oxalsäure mit kohlens. Kali, Zufügen von 4 Th. Oxalsäure und dann von gefälltem Mangansuperoxyd, bis die Flüssigkeit nur schwach sauer reagirt. Die sich bildende purpurrothe Flüssigkeit ist äufserst leicht durch Licht und Wärme zersetzbar. Im Dunkeln und unter Abkühlung mit Alkohol gemischt scheidet sie das Doppelsalz in purpurrothen Krystallen ab, welche sich indessen nicht ohne Zersetzung trocknen lassen. — Das hell-

(1) Pogg. Ann. LXIII, 90.

Oxalsäure.

citronengelbe *oxals. Eisenoxydul*, 2FeO, C_4O_6 + 4HO, ist in 4500 Th. kalten und 3800 Th. heifsen Wassers löslich. Die Auflösung dieses Salzes in oxals. Kali liefert auf Zusatz von Alkohol braunrothe ölige, nach 24 Stunden erstarrende Tropfen von oxals. Eisenoxydul-Kali, welches nach einer Kalibestimmung die Formel KO, FeO, C_4O_6 + 2HO hat. — Eine Verbindung von Oxalsäure mit arseniger Säure läfst sich nicht darstellen; aus einer Auflösung von arseniger Säure in saurem oxals. Kali scheiden sich harte glasglänzende Kryställchen ab, welchen wahrscheinlich die Formel AsO_3, 3KO, 3C_4O_6 + 6HO zukommt. — *Oxals. Platinoxydul-Natron*, PtO, NaO, C_4O_6 + 4HO, erhält man durch Behandeln von Platinoxyd-Natron mit Oxalsäure. Unter Aufbrausen wird das Platinoxyd zu Oxydul reducirt und aus der anfangs rothen, dann violetten, zuletzt tief indigblauen Lösung scheiden sich dunkel-kupferrothe Nadeln des Doppelsalzes ab, dessen Natrongehalt indessen bei den folgenden Krystallisationen zunimmt. Das feuchte Salz zersetzt sich an der Luft; es ist in heifsem Wasser mit grünlicher Farbe löslich; die Lösung wird beim Verdampfen blau und entfärbt sich mit Salzsäure. In Aether und Alkohol ist es unlöslich.

A. Gorgeu (1) bestätigt die Angabe von H. Croft (2) über die Existenz eines rothen und eines weifsen *oxals. Manganoxyduls* und deren Zusammensetzung. Vermischt man Oxalsäure mit überschüssigem schwefels. Manganoxydul in der Kälte, so erhält man rosenrothe prismatische Nadeln des Salzes MnO, C_2O_3, 3HO. Versetzt man dagegen eine sehr heifse Lösung des Manganoxydulsalzes mit einer ebenfalls heifsen Lösung von Oxalsäure bis zum Eintreten einer Fällung und läfst dann langsam erkalten, so erhält man gedrückte Octaëder des weifsen Salzes, MnO, C_2O_3, 2HO.

(1) Compt. rend. XLVII, 929; Instit. 1858, 419. — (2) Jahresber. f. 1857, 292.

Das rothe Salz verliert an der Luft 1 Aeq. Wasser und wird weifs, im leeren Raum und auch bei 95° behält es dagegen seine rothe Farbe, obwohl es den gröfseren Theil seines Wassergehalts verliert.

Oxamid. Nach Versuchen von A. Geuther (1) verwandelt sich Oxamid, mit absolutem Alkohol mehrere Tage auf 210° bis 220° erhitzt, allmälig in solide Krystalle, welche rectanguläre Säulen mit octaëdrischer Zuschärfung, querer Streifung und octaëdrischem Blätterdurchgang sind. Es bildet sich hierbei weder Oxalsäure noch Oxamethylen, wohl aber freies Ammoniak und wahrscheinlich Oxaläther. Das Oxamid ist in kochendem Wasser etwas löslich, Chlorcalcium und neutrales oxals. Kali vermehren diese Löslichkeit; beim allmäligen Erkalten scheidet sich aus der Lösung reines Oxamid in langen verfilzten Nadeln ab.

Bernsteinsäure. W. Hallwachs (2) bestätigt die Angabe von Buchheim u. Piotrowsky (3), dafs die Bernsteinsäure, in den Organismus gebracht, weder im Harn noch in den festen Excrementen aufzufinden sei. Das Verfahren zur Aufsuchung der Bernsteinsäure (und Hippursäure) war folgendes: der Harn wurde zur Trockene gebracht, mit Schwerspathpulver fein zerrieben, darauf mit Salzsäure angesäuert und mit Alkohol bis zur völligen Erschöpfung ausgezogen. Von dem alkoholischen Auszug wurde, nach der Neutralisation mit Natronlauge, der Alkohol abdestillirt, der rückständige Syrup unter Zusatz von Oxalsäure im Wasserbade eingetrocknet und die trockene Masse mit Aether erschöpft. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde zur Entfernung der Oxalsäure mit Kalkmilch erwärmt, das Filtrat stark eingeengt und dann mit Salzsäure angesäuert, wo sich beim Stehen Bernsteinsäure wie Hip-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 72. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVI, 160; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 249; Chem. Centr. 1858, 597. — (3) Ueber den Uebergang organischer Säuren in den Harn, Wunderlich's Arch. f. phys. Heilk. (neue Folge) I, 42.

pursäure krystallinisch ausscheiden müssen. Verwandelt man beide Säuren in die Kalksalze, so lassen sie sich durch Alkohol trennen, worin der hippursaure Kalk löslich ist. Hallwachs fand nach dieser Methode in dem Harn und in den Excrementen eines Hundes, welcher nach und nach 64 Grm. Bernsteinsäure erhalten hatte, weder diese letztere Säure, noch Hippursäure. Eben so wenig fand er in seinem eigenen Harn, nach dem Genufs von 10 Grm. Bernsteinsäure, dieselbe wieder. Eine vergleichende Ermittelung des Hippursäuregehalts des normalen Harns und des Harns nach dem Genufs von Bernsteinsäure ergab weiter das von Kühne's Angabe (1) abweichende Resultat, dafs durch Bernsteinsäure der Hippursäuregehalt des Harns nicht vermehrt werde. Hallwachs findet die Menge der Hippursäure im normalen menschlichen Harn gröfser (in 24 Stunden annähernd 1 Grm.), als man bisher angenommen hatte.

Weinsäure.

Wie Rochleder (2) mittheilt, verwandelt sich nach Versuchen von Ballik Weinsäure bei mehrstündigem Erwärmen mit Chloracetyl, unter Entwickelung von salzs. Gas, in eine bei 85° schmelzende, sternförmig in Nadeln krystallisirende, in Chloracetyl leicht lösliche Säure von saurem, dann bitterem Geschmack. Sie ist leichter in starkem Weingeist als in Wasser, nur wenig in Aether löslich und zerfliefslich. Die Lösung wird weder durch Barytwasser noch durch salpeters. Silberoxyd gefällt, letzteres aber beim Erwärmen reducirt. Basisch-essigs. Bleioxyd erzeugt einen weifsen flockigen Niederschlag. Das neutrale Natronsalz krystallisirt in Prismen, das Barytsalz in tafelförmigen Krystallen. Durch Uebersättigen der Säure mit kohlens. Baryt erhält man ein gummiartiges Salz. Die aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff wieder abgeschiedene Säure ist schwierig krystallisirbar, zerfliefslich und

(1) Arch. f. path. Anat. u. Physiol. XII, 396. — (2) Wien. Acad. Ber. XXIX, 26; J. pr. Chem. LXXIV, 26; Chem. Centr. 1858, 461.

Weinsäure. bleibt nach dem Schmelzen syrupartig; auch das aus dieser Säure dargestellte Barytsalz ist amorph und zerfließlich, das Natronsalz krystallisirt warzenförmig.

L. Pasteur (1) hat einige Beobachtungen über die Gährung des weins. Ammoniaks publicirt. Vermischt man die Auflösung von weins. Ammoniak in reinem Wasser mit $^1/_{2000}$ bis $^1/_{3000}$ eines in Wasser löslichen Eiweißkörpers, eines Pflanzenauszugs, irgend einer thierischen Flüssigkeit oder des löslichen Theils gewöhnlicher Bierhefe, bringt sodann die Flüssigkeit sehr heiß in einen bis zum Hals damit anzufüllenden Kolben, und fügt nun, nach dem Abkühlen auf etwa 30°, einige CC. der trüben Flüssigkeit zu, in welcher ein weins. Salz seit einigen Tagen in lebhafter Gährung begriffen ist, so stellt sich, wenn die Temperatur und die Neutralität oder schwache Alkalinität des Mediums gut eingehalten sind, die Gährung ein, indem die Flüssigkeit in einigen Stunden trübe wird und am folgenden Tage sich Gas entwickelt. Diese Erscheinungen nehmen nach und nach zu und es bildet sich ein im Verhältniß zum Gewicht des weins. Salzes außerordentlich geringer Absatz. Die Gasentwickelung nimmt ab, wie die Gährung ihr Maximum erreicht hat, und durch optische Untersuchung der Flüssigkeit läßt sich wahrnehmen, daß die Weinsäure nach und nach in Körper umgewandelt wird, welche sich gegen das polarisirte Licht inactiv verhalten. Der Absatz erscheint unter dem Mikroscop als kleine Stengel oder Granulationen, welche zu unregelmäßigen Massen rosenkranzförmig vereinigt sind. Dieser Absatz, der ganz das Aussehen des Milchsäureferments hat, bedingt, mit viel Wasser gewaschen, in einer Lösung von weins. Ammoniak schon nach einigen Stunden die Gährung. — Mit traubens. Ammoniak tritt unter den obigen Umständen die Gährung eben so leicht und mit

(1) Compt. rend. XLVI, 615; Instit. 1858, 109; N. Arch. ph. nat. II, 68; J. pr. Chem. LXXIII, 457.

denselben Erscheinungen ein; nur zeigt nach einigen Tagen die ursprünglich inactive Flüssigkeit ein merkliches Drehungsvermögen nach links, welches in dem Maſse zunimmt, als die Gährung voranschreitet. Nach deren Vollendung befindet sich keine Spur mehr von rechtsdrehender Säure in der Flüssigkeit; verdampft und mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt erhält man eine reichliche Krystallisation von linksdrehendem weins. Ammoniak. Pasteur hebt hervor, wie hierbei der den organischen Materien eigene Character molecularer Dissymmetrie bei einem physiologischen Vorgang die Verwandtschaft zu modificiren scheine. Er hält es nicht für zweifelhaft, daſs die Dissymmetrie in der molecularen Anordnung der linksdrehenden Weinsäure die einzige und ausschlieſsliche Ursache sei, daſs diese Säure unter denselben Bedingungen nicht gährt, unter welchen die rechtsdrehende zerstört wird. Als wahrscheinliche Ursache dieses verschiedenen Verhaltens beider Weinsäuren bezeichnet Pasteur das Drehungsvermögen von der Hefe angehörigen Materien; die Hefe, an sich aus dissymmetrischen Substanzen bestehend, werde sich nicht in gleichem Grade ein Nahrungsmittel aneignen, welches selbst in demselben oder in umgekehrtem Sinne dissymmetrisch sei. Weinsäure.

Dessaignes (1) hat durch Oxydation der Aepfelsäure eine neue Säure, die Malonsäure, erhalten, welche in der Oxalsäurereihe das zwischen der Oxalsäure und Bernsteinsäure fehlende Glied zu sein scheint. Zu ihrer Darstellung bringt man in eine nur wenig concentrirte Lösung von Aepfelsäure ein Stück saures chroms. Kali, und ersetzt es, wenn seine Wirkung erschöpft ist, durch ein anderes, indem man die Mischung kalt erhält. Die Flüssigkeit entwickelt Kohlensäure, riecht nach Ameisensäure und färbt sich grün, dann blau, zuletzt braun, wenn ein dem der Aepfelsäure Aepfelsäure.

(1) Compt. rend. XLVII, 76; Instit. 1858, 238; Ann. Ch. Pharm. CVII, 251; J. pr. Chem. LXXV, 180; Chem. Centr. 1858, 650.

Aepfelsäure. fast gleiches Gewicht chroms. Kali verbraucht ist. Man fällt nun aus der verdünnten und mäfsig erwärmten Lösung das Chromoxyd mit überschüssiger Kalkmilch, vermischt das grünliche Filtrat mit essigs. Blei und behandelt den (viel chroms. Blei enthaltenden) Niederschlag mit nur so viel Salpetersäure, als erforderlich ist, das Salz der organischen Säure aufzulösen. Das zu drei Viertheilen mit Ammoniak gesättigte Filtrat läfst das Bleisalz wieder in weifsen Flocken fallen, welches nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Die Flüssigkeit giebt dann, in gelinder Wärme concentrirt, krystallinische Blättchen von Malonsäure neben einem aus chromoxydhaltiger Aepfelsäure bestehenden Syrup. Durch Abtropfenlassen und Umkrystallisiren werden die Krystalle gereinigt. Auch zweifachäpfels. Kalk wird durch saures chroms. Kali langsam oxydirt; es entsteht jedoch hierbei keine Malonsäure, sondern viel Oxalsäure. Auch durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf freie Aepfelsäure entsteht die neue Säure nicht. — Die Malonsäure, $C_6H_4O_8$, bildet grofse rhomboëdrische Krystalle von blätteriger Structur. Sie ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, schmeckt stark sauer, schmilzt bei 140°, entwickelt bei 150° Kohlensäure und zerfällt bei der Destillation ohne Rückstand in eine Mischung von Essigsäure und unveränderter Malonsäure, welche beiden Säuren sich durch eine zweite Destillation leicht trennen lassen. Die Zersetzung der Malonsäure erklärt sich nach der Gleichung: $C_6H_4O_8 = C_4H_4O_4 + C_2O_4$. — Zweifach-malons. Ammoniak liefert bei der trockenen Destillation essigs. Ammoniak, Kohlensäure und zweifach-kohlens. Ammoniak. Die wässerige verdünnte Lösung der Malonsäure giebt mit essigs. Blei einen pulverigen, mit salpeters. Quecksilberoxydul einen beim Erwärmen sich schwärzenden Niederschlag; sie reducirt Goldchlorid beim Erhitzen. Die concentrirte Lösung giebt mit essigs. Kali keine Fällung, wohl aber mit essigs. Kalk, essigs. Baryt und salpeters. Silber; die Niederschläge lösen sich auf Wasserzusatz. — Das Silbersalz schwärzt sich

nicht beim Kochen. — Neutrales malons. Ammoniak wird durch Kalk-, Baryt-, Silber- und Quecksilbersalze gefällt; Eisenchlorid entfärbt sich damit fast vollständig; Ammoniak fällt aus der Mischung das Eisenoxyd. Die neutralen Salze mit Kali und Ammoniak sind zerfliefslich, aber in trockener Luft krystallisirbar; die sauren Salze dieser Basen krystallisiren leicht in ausgebildeten Krystallen. Das neutrale Silbersalz, $C_6H_2Ag_2O_8$, bildet ein krystallinisches Pulver, das Barytsalz seideartige Büschel, das Kalksalz kleine durchsichtige Nadeln. Die Malonsäure steht hiernach in ihrem Verhalten der Oxalsäure näher, als die Bernsteinsäure. Wie die Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure zerfällt, so spaltet sich die Malonsäure in Kohlensäure und Essigsäure.

Zuckersäure.

W. Heintz (1) hat die Untersuchung der Zuckersäure wieder aufgenommen, insbesondere in der Absicht, den Aether dieser Säure darzustellen (2). Er beschreibt jetzt folgendes Verfahren zur Bereitung der Säure : Man erwärmt 2 Th. Zucker mit 7 Th. Salpetersäure von 1,27 spec. Gew. in einer geräumigen Schale bis zur beginnenden Gasentwickelung, entfernt dann die Schale vom Feuer, bis sich die (von selbst auf 90° steigende) Temperatur auf 60° erniedrigt hat, bei welcher Wärme man nun die Flüssigkeit erhält, bis sie sich bräunt, wo dann alle Salpetersäure zersetzt ist. Die Masse wird nun mit wenig Wasser verdünnt, die etwa ausgeschiedene Oxalsäure abgeprefst und die Flüssigkeit mit kohlens. Kali und dann mit Essigsäure stark übersättigt. Das nach mehreren Wochen oder Monaten abgeschiedene unreine saure zuckers. Kali wird unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Um aus dem zuletzt anschiefsenden Gemisch von saurem oxals. und zuckers. Kali letzteres zu

(1) Pogg. Ann. CV, 211; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1858, 413; J. pr. Chem. LXXIV, 474; Chem. Centr. 1858, 666; Chem. Gaz. 1858, 449; Instit. 1858, 395; Rép. chim. pure I, 266. — (2) Vgl. die frühere Unters. Ann. Ch. Pharm. LI, 183; Pogg. Ann. LXI, 315.

Zuckersäure. gewinnen, versetzt man die Lösung in heifsem essigsäurehaltigem Wasser mit überschüssigem essigs. Kalk und verdampft das Filtrat, indem man zuletzt mit Ammoniak übersättigt. Den niederfallenden zuckers. Kalk verwandelt man durch Kochen mit kohlens. Kali in das Kalisalz, und dieses liefert nach dem Uebersättigen mit Essigsäure eine Krystallisation von saurem zuckers. Kali, welches man wie oben reinigt. Man gewinnt so fast 11 pC. des Zuckers an diesem Salz. — Durch Behandlung einer Auflösung von Zuckersäure in absolutem Alkohol mit salzs. Gas, Schütteln der neutralisirten Flüssigkeit mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man eine syrupartige, bitter schmeckende, in Wasser nicht mehr klar lösliche und stets sauer reagirende Substanz; leitet man aber durch eine Auflösung von zuckers. Kalk in absolutem Alkohol salzs. Gas, so scheiden sich weifse Krystalle einer Verbindung des Zuckersäureäthers mit Chlorcalcium, $C_{20}H_{18}O_{16} + CaCl$, ab, welche durch Waschen mit Alkohol rein erhalten wird. Die Auflösung dieser Verbindung in kaltem Wasser krystallisirt über Schwefelsäure in luftbeständigen rhombischen Säulen, deren Winkel etwas gröfser als 60° zu sein scheint und auf deren scharfe Kante eine schiefe Endfläche unter 95 bis 100° aufgesetzt ist, wodurch die Krystalle tafelartig erscheinen (1). Von heifsem Wasser wird diese Verbindung in Zuckersäure, Alkohol und Chlorcalcium zersetzt; sie ist unlöslich in Aether. Zur Abscheidung des Zuckersäureäthers löst man die Chlorcalciumverbindung in wenig Wasser, fügt etwas Alkohol, dann eine concentrirte Lösung von schwefels. Natron zu, verdunstet rasch unter der Luftpumpe, löst den Rückstand in wenig Alkohol und behandelt mit Aether. Die abfiltrirte Lösung hinterläfst beim Verdunsten im leeren Raum einen

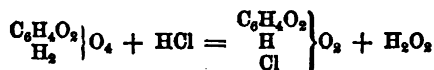
(1) Weinsäure, Aepfelsäure und Citronsäure liefern unter gleichen Bedingungen keine krystallisirbare Verbindung des Aethers mit Chlorcalcium.

dicken, wenn wasser- und alkoholfrei wawellitartig erstarrenden Syrup, welcher bitter schmeckt, beim Erhitzen sich zersetzt und in Wasser und Alkohol leicht, in Aether etwas schwerer löslich ist. Er ist der reine Zukersäureäther, $C_{20}H_{18}O_{16} = C_{12}H_8(C_4H_5)_2O_{16}$. Durch Vermischen der alkoholischen Lösung desselben mit Chlorcalcium und Verdampfen erhält man wieder Krystalle der Chlorcalciumverbindung. Versuche zur Darstellung der Aetherzuckersäure führten zu keinem bestimmten Resultat.

A. Wurtz (1) betrachtet die Milchsäure, auf Grund nachstehender Versuche, als eine zweibasische Säure, von der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Das Zinksalz der aus dem Propylglycol mittelst Platinschwarz dargestellten Säure enthält 3 Aeq. Wasser; es löst sich in 52 Th. Wasser bei 4^0 und nur wenig in Alkohol; die Analyse des trockenen Salzes entsprach der Formel $C_6H_5ZnO_6$. Nach seinen Eigenschaften steht es dem Salz der gewöhnlichen Milchsäure näher, als dem fleischmilchs. Zinkoxyd. Destillirt man ganz trockenen milchs. Kalk mit dem doppelten Gewicht Phosphorsuperchlorid, so erhält man ein farbloses Gemenge von Phosphoroxychlorid und Chlorlactyl, $C_6H_4O_2$, Cl_2, aus welchem letzteres indessen nur schwierig rein darzustellen ist, sofern es sich bei der Destillation theilweise zersetzt. Das Chlorlactyl ist frisch bereitet farblos, wird aber beim Aufbewahren schwarz, unter Entwickelung von Salzsäure; sein Siedepunkt liegt höher als der des Phosphoroxychlorids; mit Wasser zerfällt es in Salzsäure und in Milchsäure; mit absolutem Alkohol liefert es unter energischer Einwirkung Salzsäure, Chloräthyl und einen Chlormilchsäureäther $C_{10}H_9ClO_4 = \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_2$, welcher nach der Gleichung: Milchsäure.

(1) Compt. rend. XLVI, 1228; Ann. Ch. Pharm. CVII, 192; J. pr. Chem. LXXIV, 479; Chem. Centr. 1858, 586; Chem. Gaz. 1858, 441.

Milchsäure. $C_6H_4O_2, Cl_2 + 2\,C_4H_6O_2 = C_4H_5Cl + H_2O_2 + C_{10}H_9ClO_4$ entsteht. Er wird durch Wasser aus der alkoholischen Lösung, in welcher er sich bildet, ausgefällt und man erhält ihn leicht in gröfserer Menge aus dem Destillat des milchs. Kalks mit Phosphorsuperchlorid. Der Chlormilchsäureäther riecht angenehm aromatisch, hat ein spec. Gew. von 1,097 bei 0° und destillirt bei 150° unzersetzt. Die Dampfdichte wurde zu 4,9 gefunden; bei einer Condensation auf 4 Vol. berechnet sie sich zu 4,7. Die diesem Aether entsprechende Säure, die Chlormilchsäure, wäre eine Verbindung aus Milchsäure und Salzsäure :



$$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + HCl = \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O_2$$

In der Säure ist wie in dem Aether die Atomgruppe HO_2 durch Chlor vertreten.

A. Strecker (1) hat gezeigt, dafs die Fleischmilchsäure (von ihm als $HO, C_6H_5O_5$ betrachtet) in gewönnliche Milchsäure ($2HO, C_{12}H_{10}O_{10}$) verwandelt werden kann. Erhitzt man syrupartige Fleischmilchsäure (mittelst Schwefelwasserstoff aus dem Zinksalz abgeschieden) längere Zeit im Oelbad auf 130 bis 140°, so erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einer amorphen Masse, welche sich wie Milchsäureanhydrid verhält. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die bei längerem Kochen mit Wasser entstandene, mit Zinkoxyd gesättigte Lösung liefert beim Erkalten farblose harte Krystalle, welche das Aussehen, die Eigenschaften und die Zusammensetzung des gewöhnlichen milchs. Zinkoxyds besitzen. Sie sind schwerlöslich in Wasser (in 53 Th. bei 15°), unlöslich in Alkohol und enthalten 18,2 pC. Wasser, wie das Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure. Das fleischmilchs. Zinkoxyd löst sich dagegen in 5,7 Th. kaltem Wasser und enthält nur

(1) Ann. Ch. Pharm. CV, 318; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 126; Chem. Centr. 1858, 320; Ann. ch. phys. [3] LIV, 102.

12,8 pC. Krystallwasser. Die Fleischmilchsäure geht hiernach bei 130 bis 140° in das Anhydrid der gewöhnlichen Milchsäure über.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Amylglycol hat A. Wurtz (1) eine neue, der Milchsäurereihe angehörende und von ihm *Butylmilchsäure (acide butylactique)* genannte Säure erhalten. Beim gelinden Erwärmen von 14 Th. Amylglycol mit einem Gemenge von 30 Th. Salpetersäurehydrat (NO_5, HO) und 42 Th. Wasser tritt eine heftige Reaction ein und die im leeren Raum über Kalk verdampfte Flüssigkeit hinterläfst einen farblosen sauren Syrup, dessen nicht krystallisirbares, in Wasser sehr leicht lösliches Barytsalz in absolutem Alkohol und in Aether unlöslich ist. Der Barytgehalt des bei 120° getrockneten Salzes entsprach der Formel $C_8H_7BaO_6$; das in Wasser und auch in absolutem Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Kalksalz, $C_8H_7CaO_6$ (bei 120°), krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in Warzen. Das Zinksalz, $C_8H_7ZnO_6 + 2HO$, krystallisirt in glänzenden, in 160 Th. Wasser bei 15° löslichen Blättchen; es ist fast unlöslich in absolutem Alkohol und verliert bei 100° seinen Wassergehalt (11,7 pC.). Das Amylglycol, $C_{10}H_{12}O_4$, verliert demnach durch die energische Einwirkung der Salpetersäure 2 Aeq. Kohlenstoff, welche in Kohlensäure übergehen, und der Rest der Elemente erleidet die partielle Oxydation zu der dem Butylglycol entsprechenden Säure. Die Butylmilchsäure, $\left.\begin{matrix}C_8H_6O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, ist zweibasisch; das Radical derselben, $C_8H_6O_2$, nennt Wurtz *Butylactyl*. Butylmilchsäure.

Nach W. Merck (2) wird aus einer Auflösung von Veratrumsäure, $C_{18}H_{10}O_8$, in starker Salpetersäure durch Veratrumsäure.

(1) Compt. rend. XLVI, 1232; Ann. Ch. Pharm. CVII, 197; J. pr. Chem. LXXIV, 488; Chem. Centr. 1858, 537. — (2) Compt. rend. XLVII, 86; Instit. 1858, 281; J. pr. Chem. LXXIV, 503; Chem. Centr. 1858, 640; ausführlich Ann. Ch. Pharm. CVIII, 58 und hieraus nochmals im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 98.

Veratrumsäure. Wasser gelbe, in Wasser nur wenig lösliche, aus Weingeist in Blättchen krystallisirende Nitroveratrumsäure, $C_{18}H_9(NO_4)O_8$, abgeschieden. Bei dem Kochen dieser letzteren mit concentrirter Salpetersäure erhält man Dinitroveratrumsäure, welche in schwachgelb gefärbten Nadeln krystallisirt. Chlor und Brom bilden mit Veratrumsäure harzige Substitutionsproducte; Phosphorsuperchlorid ist ohne Einwirkung. — Bei allmäligem Erhitzen von Veratrumsäure mit 3 Th. Baryt erhält man das *Veratrol*, $C_{16}H_{10}O_4$, als farbloses, aromatisch riechendes Oel von 1,086 spec. Gew. bei 15°. Es siedet zwischen 202 und 205°, erstarrt bei + 15° krystallinisch und wird von Alkalien und schwachen Säuren nicht angegriffen. Rauchende Salpetersäure verwandelt es zuerst in Nitroveratrol, welches in gelben Blättchen anschiefst; bei längerer Einwirkung entsteht Dinitroveratrol, $C_{16}H_8(NO_4)_2O_4$, das leicht in Weingeist löslich ist und in langen gelben Nadeln krystallisirt. Mit Brom liefert das Veratrol, unter Entwickelung von Bromwasserstoff, das aus Weingeist in prismatischen Krystallen anschiefsende Dibromveratrol, $C_{16}H_8Br_2O_4$. Mit Chlor entsteht ein analoger Körper. Das Veratrol wird weder durch Phosphorsuperchlorid, noch durch Chlorwasserstoff angegriffen. Mit Kalium bildet es, ohne Wasserstoffentwicklung, eine gallertartige Masse. Mit zweifach-schwefligs. Natron und mit salpeters. Silberoxyd ist es nicht verbindbar.

Galläpfelgerbsäure. Nach Versuchen von Kawalier, welche Rochleder mittheilt (1), liefert nach verschiedenen Methoden gereinigte Galläpfelgerbsäure in verdünnter Salzsäure gelöst und im Kohlensäurestrom zum Sieden erhitzt neben Gallussäure stets Ellagsäure und Zucker, deren Menge jedoch nicht constant ist. Die dem Anscheine nach reinste Säure gab 0,73 pC. Ellagsäure und 7,07 pC. Zucker. Ein auf nachstehendem Wege erhaltenes Product gab dagegen bei

(1) Wien. Acad. Ber. XXIX, 28; XXX, 159; J. pr. Chem. LXXIV, 28, 399; Chem. Centr. 1858, 579; Chem. Gaz. 1858, 421.

Galläpfelgerbsäure.

der Behandlung mit Salzsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas keine Ellagsäure und neben Gallussäure nur eine kleine Menge von Zucker. Käufliche Gerbsäure wurde in wässeriger Lösung mit wenig Bleizuckerlösung versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser versetzt, die hierdurch entstandene Fällung ebenfalls abfiltrirt und das Filtrat successiv durch Bleizucker in 3 Portionen ausgefällt. Die mittlere Fällung wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die vom Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit mit Brechweinstein und etwas kohlens. Ammoniak versetzt, und die hierdurch entstandene Fällung nach dem Auswaschen mit heifsem Wasser ebenfalls mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach Abscheidung einer beim Verdampfen im leeren Raume sich bildenden bräunlichen Substanz hat man nun eine farblose Lösung von Galläpfelgerbstoff, die zu einer farblosen und amorphen Masse eintrocknet und welche mit Salzsäure im Wasserstoffstrom erhitzt keine Ellagsäure giebt. Aus dem ersten und dritten Bleiniederschlage bildet sich dieselbe jedoch bei ähnlicher Behandlung. Erhitzt man eine wässerige Gerbsäurelösung bei Luftabschlufs mit Barytwasser zum Sieden, filtrirt nach vollendeter Zersetzung die erkaltete Flüssigkeit von dem galluss. Baryt ab, schüttelt dann dieselbe mit Luft und entfernt den sich hierbei bildenden rostfarbenen Niederschlag, so hat man eine gallussäurefreie Lösung, welche nach Entfernung des Baryts durch Schwefelsäure, durch Ausfällen mit Bleiessig, Zerlegen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten im leeren Raum einen dicken zähflüssigen sauren Syrup liefert, der nach der Analyse reine Glucinsäure $C_{16}H_{11}O_{11}$, 2 HO ist. Dieselbe ist von der aus Zucker dargestellten nur dadurch verschieden, dafs sie nicht fest wird (1). Rochleder schliefst aus die-

(1) Beim Kochen von Traubenzucker mit Barytwasser unter Luftabschlufs erhielt Kawalier ein Destillat, in welchem etwas Aceton

sen Versuchen, dafs die Gerbsäure zwar von dem Körper getrennt werden könne, welcher bei der Behandlung mit Säuren Ellagsäure liefere, dafs dieselbe aber noch einen zweiten, bei der Zersetzung Zucker (oder Glucinsäure) liefernden Körper als Beimengung enthalte, dessen Abscheidung bis jetzt nur in so weit gelungen sei, dafs die Menge des Zuckers nur 4 pC. vom Gewicht des zur Zersetzung verwendeten Tannins betrage. Dieses letztere gehöre nicht zu der Klasse von Körpern, wie Salicin, Phlorrhizin u. s. w., und es sei anzunehmen, dafs Tannin und Gallussäure in demselben oder einem ähnlichen Verhältnisse zu einander ständen, wie Dextrin und Traubenzucker.

Pyrogallussäure.

A. Rösing (1) hat einen weiteren Beitrag zur Kenntnifs der Pyrogallussäure geliefert; über seine früheren Versuche ist im Jahresbericht f. 1857, 315 berichtet. Die Pyrogallussäure verbindet sich weder mit Ammoniak noch mit fixen Alkalien, und die Verbindungen, welche sie mit Bleioxyd oder anderen Metalloxyden bildet, lassen sich ihrer veränderlichen Zusammensetzung wegen nicht zur Feststellung des Aequivalents benützen. Nur das Antimonoxyd macht hiervon eine Ausnahme; es bildet mit der Pyrogallussäure eine bestimmte und beständige Verbindung. Zu ihrer Darstellung vermischt man eine ziemlich concentrirte Auflösung von Pyrogallussäure mit einer kochenden Lösung von Brechweinstein; es bilden sich bald weifse, perlmutterglänzende Blättchen, die man nach dem Abgiefsen der (beim Erkalten Weinstein absetzenden) Flüssigkeit mit

nachweisbar war. Die vom Baryt befreite Flüssigkeit lieferte ein stark saures, süfslich riechendes Destillat, aus welchem ein Barytsalz von der Formel $C_6H_4O_6$, 2 BaO erhalten wurde. Rochleder betrachtet die darin enthaltene Säure als eine Doppelsäure, Ameisenessigsäure, verschieden von einem Gemenge beider. Aus dem Destillationsrückstand erhält man Glucinsäure, indem man die Flüssigkeit mit etwas Barytwasser von der Schwefelsäure befreit, das Filtrat mit Bleiessig fällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. — (1) Compt. rend. XLVI, 1139; Instit. 1858, 207; J. pr. Chem. LXXV, 183.

heifsem Wasser auswascht und bei 100° trocknet. Die leicht zerreiblichen, talkartig anzufühlenden Krystalle sind selbst bei 130° unveränderlich an der Luft, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Salpetersäure zeigt dieselbe Einwirkung wie auf Pyrogallussäure. Vermischt man die Auflösungen von Brechweinstein und Pyrogallussäure in der Kälte, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Die Analyse dieses Körpers führte zur Formel $C_{12}H_5SbO_8$, wonach er von Rösing als pyrogalluss. Antimonyl, $C_{12}H_5(SbO_2)O_6$, betrachtet wird; das Aequivalent der Säure selbst wäre dann durch $C_{12}H_6O_6$ ausgedrückt. Durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf Pyrogallussäure in der Siedehitze bildet sich Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure. — Das von Rösing *Pyrogallein* genannte unkrystallisirbare Product der Einwirkung von Ammoniak auf Pyrogallussäure erhielt er in einem zur Analyse geeigneten Zustand durch 15tägiges Stehenlassen einer Auflösung der Säure in wässerigem Ammoniak an der Luft in flachen Gefäfsen, unter zeitweiliger Erneuerung des Ammoniaks. Es wurde sodann mehrere Stunden lang ein Strom von Sauerstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet und letztere im Wasserbad zur Trockne verdampft, bis die braune Masse das Gewicht nicht mehr änderte. Die Analyse dieser Substanz, welche von Neuem mit Ammoniak befeuchtet und der Luft ausgesetzt die Zusammensetzung nicht änderte, führte zur Formel $C_{36}H_{20}N_6O_{20}$; ihre dem Orceïn analoge Bildung erklärt Rösing durch die Gleichung : $3(C_{12}H_6O_6) + 6NH_3 + 18O = 16HO + C_{36}H_{20}N_6O_{20}$. Mit vielen Metallsalzen erzeugt das Pyrogalleïn braune Niederschläge, die aber nicht ohne Zersetzung ausgewaschen werden können. Pyrogallussäure.

C. Nachbaur (1) hat im Anschlufs an seine früheren Versuche (2), in der Gallussäure Wasserstoff durch

(1) Ann. Ch. Pharm. CVII, 248; im Ausz. Rép. chim. pure I, 107; — (2) Jahresber. f. 1857, 312.

Pyrogallussäure.

Säureradicale zu ersetzen, auch das Verhalten einiger anderer, der Gallussäure verwandter Körper in dieser Richtung untersucht. Er bestätigt die Beobachtung von Schüler (1), dafs reines Chloracetyl nicht substituirend wirkt, wohl aber wenn dasselbe etwas Phosphorchlorür enthält. — *Pyrogallussäure*, $C_{12}H_6O_6$, löst sich auch ohne Erwärmen in Chloracetyl auf; der nach dem Verdunsten dieser Lösung bleibende krystallinische Rückstand liefert, mit warmem Wasser ausgewaschen, in siedendem Alkohol gelöst und mit Wasser verdünnt, die neue Verbindung in kleinen Krystallen. Die alkoholische Lösung ist neutral und giebt mit Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz keine Reaction. Gegen Alkalien verhält sie sich wie Pyrogallussäure, jedoch tritt die Zersetzung und Färbung langsamer ein. Silberlösung erzeugt keine Fällung, wird aber beim Kochen langsam, nach Ammoniakzusatz augenblicklich reducirt. Die Verbindung schmilzt und ist sublimirbar. Aus der damit angestellten Analyse, welche 57,57 pC. Kohlenstoff und 5,03 pC. Wasserstoff gab, ist nicht zu ersehen, wie viele Wasserstoffäquivalente durch Acetyl ersetzt sind, da diese Substitutionsproducte unter sich metamer sind und dieselben keine zur Bestimmung des Aequivalents verwendbare Verbindungen bilden. Mit Chlorbenzoyl bildet die Pyrogallussäure eine bräunliche, harzige, unkrystallisirbare Masse, welche unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich ist in Alkohol und Aether. — *Pyrocatechin*, $C_{12}H_6O_4$, liefert mit Chloracetyl eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche, leicht schmelzbare Substanz, deren Analyse der Formel $C_{12}H_4(C_4H_3O_2)_2O_4$ entsprach. Mit Eisensalzen giebt diese Verbindung keine Färbung. Mit Chlorbenzoyl und Pyrocatechin entsteht ein zähes, klebriges, nach einigen Tagen krystallinisch erstarrendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und in Alkalien lösliches Product.

(1) Jahresber. f. 1857, 317.

Es krystallisirt aus Alkohol in trichterförmig vertieften rhombischen Krystallen, deren Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird. Die Analyse entsprach der Formel $C_{12}H_4(C_{14}H_5O_2)_2O_4$. — *Aesculetin*, $C_{18}H_6O_8$, löst sich in Chloracetyl in der Wärme unter Entwickelung von Salzsäure allmälig. Der krystallinisch erstarrende Rückstand tritt an kochendes Wasser die neue Verbindung, $C_{18}H_3(C_4H_3O_2)_3O_8$, ab, welche in kleinen weifsen, dem schwefels. Chinin ähnlichen Nadeln anschiefst. Sie löst sich auch in Alkohol und Aether und färbt sich mit Eisenchlorid nicht mehr grün.

C. L. Vlaanderen und G. J. Mulder (1) haben die Säuren des Kaffee's nochmals untersucht, vorzugsweise in der Absicht, über die Ursache der Verschiedenheit des s. g. blauen und gelben Kaffee's aus Java Aufschlufs zu erhalten. Nach einer ausführlichen Aufzählung und Besprechung der Untersuchungen, welche über diesen Gegenstand von Pfaff, Rochleder (2), Liebig (3), Payen (4), und von Stenhouse, Graham und Campbell (5) vorliegen, heben sie noch hervor, dafs die von Strecker für die Eichengerbsäure gegebene Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$ nicht richtig sein könne; sie sei, wie Rochleder und Knop nachgewiesen hätten, kein Glucosid. Sie nehmen vorläufig, als Ausdruck der analytischen Resultate, für die Eichengerbsäure die Formel $C_{14}H_6O_9$ an. Da diese unter verschiedenen Umständen verschiedene Mengen von Gallussäure liefern könne, so sei anzunehmen, dafs als Zersetzungsproducte der Gallussäure bald ein zuckerartiger Körper, Glucinsäure, oder Ellagsäure, oder ein dunkelbrauner Stoff auftreten könne. Als Bestandtheile des Javakaffee's unterscheiden Vlaanderen und Mulder die folgenden Säuren : *Kaffeesäure*, $C_{14}H_8O_7$ (wasserfrei), welche canariengelbe Bleisalze bildet. Säuren des Kaffee's.

(1) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, II. deel, 2. stuk, Onderzoekingen 219. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 525; f. 1851, 410; f. 1857, 311. — (3) Jahresber. f. 1849, 324. — (4) Jahresber. f. 1849, 486. — (5) Jahresber. f. 1856, 818.

Säuren des Kaffee's.

Aus dieser entsteht als erstes Oxydationsproduct *Kaffeansäure*, $C_{14}H_8O_8$, von welcher zwei isomere Formen existiren, *a* Kaffeansäure, die weifse, grün werdende Bleisalze bildet und die mit Ammoniak an der Luft blau wird, und *b* Kaffeansäure, die ebenfalls weifse Bleisalze bildet, aber mit Ammoniak an der Luft braun wird. Aus der Kaffeansäure bilden sich bei Gegenwart von Ammoniak durch Oxydation an der Luft zwei weitere Säuren, die *a Coerulinsäure*, $C_{14}H_8O_9$, welche braunroth, ihre Verbindung mit Ammoniak aber blau ist, und die *b Coerulinsäure*, $C_{14}H_7O_8$, welche für sich wie in ihrer Ammoniakverbindung braun ist; die Bleisalze beider sind blau (1). Von diesen fünf Säuren sind Kaffeesäure und *a* Kaffeansäure in dem gelben und in dem blauen Javakaffee enthalten; in dem gelben findet sich aber aufserdem *b* Coerulinsäure, in dem blauen *a* Coerulinsäure, beide jedoch nur spurweise. Endlich enthält der Kaffee noch eine ansehnliche Menge einer sechsten sauerstoffreicheren Säure, der *Kaffeëlsäure*, $C_{14}H_8O_{12}$, deren weifse Bleisalze sich an der Luft nicht verändern. Aus der Kaffeesäure entsteht, wenn dieselbe mit Luft und Ammoniak in Berührung ist, zuerst *a* Kaffeansäure, dann *a* Coerulinsäure; letztere bildet sich aus der *a* Kaffeansäure, als blaue Ammoniakverbindung weit schneller (schon in 2 bis 3 Stunden), als aus der Kaffeesäure. Läfst man die gelöste Ammoniakverbindung der *a* Coerulinsäure länger als 36 bis 48 Stunden an der Luft stehen, so färbt sie sich braun und enthält dann *b* Coerulinsäure; bei noch längerer Einwirkung von Luft wird die mit Essigsäure angesäuerte Lösung durch Bleizucker nicht mehr blau, sondern braun gefällt; die in dieser Bleiverbindung enthaltene, ihrer Zusammensetzung

(1) Die früheren Namen für diese Säuren, Viridinsäure und Chlorogensäure, verwerfen Vlaanderen und Mulder, sofern von beiden keine grüne Verbindung bestehe. Das eine zeitlang grüne Ammoniaksalz der *a* Coerulinsäure sei ein Gemenge von gelbem kaffees. und blauem coerulins. Ammoniak.

nach unbekannte Substanz nennen Vlaanderen und Mulder *Kaffeehumin*. Auch aus Kaffeesäure und Kaffeansäure entstehen solche braune Körper, wenn sie in alkalischer Lösung der Luft dargeboten werden. Die Säure, welche bei Einwirkung von Kalkwasser auf gepulverten Kaffee unmittelbar eine blaue Verbindung liefert, ist, nach den genannten Chemikern, die Coerulinsäure, $C_{14}H_8O_9$; diejenige, welche diese blaue Verbindung erst nach und nach bildet, ist Kaffeansäure, $C_{14}H_8O_8$. Versetzt man den schmutzig gefärbten kalten wässerigen Auszug von gelbem oder blauem Javakaffee mit sehr wenig neutralem essigs. Bleioxyd, so erhält man einen Niederschlag, der *a* und *b* coerulins. Bleioxyd neben einem braunen Körper enthält. In dem farblosen Filtrat erzeugt dann Bleizucker einen weifsen, an der Luft grünlich werdenden Niederschlag, der *a* kaffeans. und kaffeëls. Bleioxyd enthält. Bei weiterem fractionirtem Fällen erhält man weifse Niederschläge von ähnlicher Zusammensetzung, welche sich in Folge ihres Gehalts an kaffeans. Bleioxyd grün färben; zuletzt entsteht eine kanariengelbe, beim Trocknen die Farbe nicht mehr ändernde Fällung von kaffees. Bleioxyd, dessen Menge durch vorsichtigen Zusatz von basisch-essigs. Bleioxyd zu der stets sauren Flüssigkeit (um die Fällung von Dextrin zu verhindern) vermehrt werden kann. Dafs diese Fällungen keine verschiedenen Salze der Kaffeesäure sind, schliefsen Vlaanderen und Mulder daraus, dafs aus einer mit Essigsäure angesäuerten gemengten Auflösung von Kaffeansäure oder Kaffeëlsäure einerseits und Kaffeesäure anderseits durch Bleizucker ein weifses, in überschüssiger Essigsäure lösliches, und dann erst das gelbe Salz gefällt werde. Die aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene Kaffeesäure werde beim Verdampfen in der Wärme an der Luft stets theilweise in Kaffeansäure und dann in Kaffeëlsäure verwandelt. Zur Bereitung der Kaffeesäure (und Kaffeëlsäure) wird folgendes Verfahren empfohlen : Man läfst ungetrockneten gemahlenen Kaffee mit kaltem, mit etwas Essigsäure angesäuertem

Säuren des Kaffee's.

Wasser in verschlossenen Flaschen 24 Stunden in Berührung. Das farblose Filtrat wird mit Bleizucker so lange fractionirt gefällt, bis der Niederschlag rein kanariengelb ist, dieser dann nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zerlegt und der Ueberschufs des letzteren durch einen Wasserstoffstrom entfernt. Die Lösung enthält dann reine Kaffeesäure, welche indessen durch Verdampfen nur schwierig rein zu erhalten ist, sofern sie hierbei, wie schon erwähnt, theilweise in Kaffeëlsäure übergeht. Sie bildet dann einen unkrystallisirbaren Syrup. Bezüglich der weiteren, keinen Auszug gestattenden Angaben von Vlaanderen und Mulder über das Verhalten der wässerigen Lösung dieser beiden Säuren gegen Reagentien müssen wir, wie auch in Betreff der mit den Bleiverbindungen gewonnenen analytischen Resultate, auf die Abhandlung verweisen.

Taigusäure. Aus einem aus Paraguay kommenden Holze von unbekannter botanischer Abstammung, dem Taiguholz, hat G. Arnaudon (1) eine gelbe, in schiefen Prismen krystallisirbare und bei 180° sublimirbare Substanz dargestellt, welche er *Taigusäure* nennt. Sie verbindet sich mit Metalloxyden zu krystallisirbaren Salzen und ist durch stärkere Säuren unverändert daraus abscheidbar. Salpeters. Silber giebt in der alkoholischen Lösung der Säure, besonders nach Zusatz von etwas Ammoniak, einen zinnoberrothen Niederschlag. Von der Zusammensetzung der Säure giebt Arnaudon nur an, dafs sie 70,9 pC. Kohlenstoff, 5,9 pC. Wasserstoff und 23,2 pC. Sauerstoff enthalte.

Salicylige Säure. A. Cahours (2) hat genauere Angaben gemacht über die schon im Jahresbericht f. 1857, 316 vorläufig erwähnten, von der salicyligen Säure sich ableitenden Verbindungen. Salicylige Säure (Cahours schlägt den Namen *Salicylol* vor) und Chloracetyl mischen sich in der Kälte ohne Einwirkung,

(1) Cimento VII, 87; Compt. rend. XLVI, 1152. — (2) Ann. ch. phys. [3] LII, 201; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 312.

Salicylige Säure.

aber beim Erwärmen gleicher Volume beider wird die Mischung unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoff dickflüssiger. Schmilzt man nach beendigter Gasentwickelung die Glasröhre zu und erhitzt noch einige Stunden auf 100°, so erhält man bei langsamem Erkalten bräunliche prismatische Krystalle, welche durch Pressen zwischen Fliefspapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Sie sind das mit Cumarsäure und der s. g. wasserfreien Essigsäure - Benzoësäure isomere *Acetosalicyl*, $C_{18}H_8O_6$. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und in kaltem Alkohol, reichlicher löslich in siedendem Alkohol, aus dem es fast vollständig in schönen Nadeln sich abscheidet. Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure bilden damit krystallisirbare Substitutionsproducte; über wasserfreien Baryt ist es bei Rothglühhitze ohne Zersetzung destillirbar. Cahours überzeugte sich von Neuem, dafs der von ihm schon früher (1) durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf salicylige Säure entstehende Körper, das *Benzosalicyl*, $C_{28}H_{10}O_6$, identisch mit dem bei der trockenen Destillation von benzoës. Kupfer sich bildenden Parasalicyl ist. — Erwärmt man gleiche Volume Toluylchlorür (2) und salicylige Säure, so entwickelt sich lebhaft Chlorwasserstoffgas und die Flüssigkeit erstarrt dann zu einer bräunlichen Masse, welche durch Auspressen zwischen Fliefspapier, Behandeln mit heifser Kalilauge und dann mit heifsem Wasser und Umkrystallisiren aus starkem Alkohol das *Toluosalicyl*, $C_{30}H_{12}O_6$, liefert. Es bildet glänzende farblose zerreibliche, leicht

(1) Jahresber. f. 1851, 527. — (2) Das *Toluylchlorür*, $C_{16}H_7O_2Cl$, erhält man nach Cahours durch Destillation äquivalenter Mengen von Toluylsäure und Phosphorsuperchlorid in einer tubulirten Retorte, vortheilhaft mit einem schwachen Ueberschufs des letzteren, und fractionirte Rectification des Rohproducts. Das Toluylchlorür siedet zwischen 214 und 216°; sein spec. Gew. ist 1,175. Es ist eine farblose, das Licht stark brechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche mit Wasser Toluylsäure und Salzsäure, mit Alkohol toluyls. Aethyl und mit trocknem kohlens. Ammoniak Toluamid bildet.

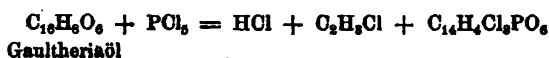
Salicylige Säure. schmelzbare Prismen, ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem Wasser und kaltem Alkohol, leichter löslich in heifsem Alkohol und in Aether. Mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure bildet es krystallisirbare Substitutionsproducte; bei der Destillation über Kalihydrat wird es nicht zersetzt. — Durch gleiche Behandlung von salicyliger Säure mit Cumylchlorür entsteht das *Cumosalicyl*, $C_{34}H_{16}O_6$, welches ebenfalls in farblosen Prismen krystallisirt und sich dem Toluosalicyl ganz ähnlich verhält. Dasselbe gilt von dem durch Einwirkung von Anisylchlorür auf salicylige Säure entstehenden *Anisosalicyl*, $C_{30}H_{12}O_8$. Mit Succinylchlorür und salicyliger Säure entsteht ein in farblosen Nadeln krystallisirender Körper. — Zur Entscheidung der Frage, ob *Cyanosalicyl* mit Isatin identisch oder nur isomer sei, untersuchte Cahours das Verhalten von Bromcyan, in wasserfreiem Alkohol gelöst, gegen salicyligs. Kali. Schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich Bromkalium, das sich abscheidet, und die alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten gelbliche Krystallschuppen von der Zusammensetzung des Isatins, $C_{16}H_5NO_4$, aber verschieden in den Eigenschaften. Das Cyanosalicyl ist eine schwache, mit Säuren verbindbare Base. — Bei Einwirkung von Bromcyan auf benzoës. Kali entwickelt sich reichlich Kohlensäure und Benzonitril (neben einer festen, neutralen, stickstoffhaltigen Substanz), nach der Gleichung : $C_{14}H_5KO_4 + C_2NBr = C_2O_4 + KBr + C_{14}H_5N$. Cumins. Kali liefert bei gleicher Behandlung Cumonitril, $C_{20}H_{11}N$. Die so entstehenden Nitrile sind identisch mit den aus den Ammoniaksalzen und der wasserfreien Phosphorsäure sich bildenden.

Salicylsäure. Fügt man, nach Couper (1), Gaultheriaöl (1 Aeq.) in kleinen Portionen zu Phosphorsuperchlorid (2 Aeq.), so

(1) Compt. rend. XLVI, 1107; Ann. Ch. Pharm. CIX, 369; J. pr. Chem. LXXIV, 485; Chem. Centr. 1858, 540.

Salicylsäure.

entwickelt sich unter heftiger Einwirkung salzs. Gas und Chlormethyl, und bei der fractionirten Destillation des Products geht bis 160⁰ hauptsächlich Phosphorsuperchlorid neben wenig Phosphoroxychlorür über, dann steigt der Siedepunct rasch und zwischen 285 und 295⁰ destillirt ein farbloses oder schwach-gelbliches Liquidum, während ein schwarzer, beim Erkalten festwerdender Rückstand bleibt. Die bei 290⁰ aufgesammelte Flüssigkeit hat die Formel $C_{14}H_4Cl_3PO_6$; Couper nennt sie *Salicyl-Trichlorophosphat.* Sie bildet sich auch unter Salzsäureentwickelung durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Salicylsäure :



$$\underset{\text{Gaultheriaöl}}{C_{16}H_8O_6} + PCl_5 = HCl + C_2H_3Cl + C_{14}H_4Cl_3PO_6$$



$$\underset{\text{Salicylsäure}}{C_{14}H_6O_6} + PCl_5 = 2\,HCl + \underset{\text{Salicyltrichlorophosphat.}}{C_{14}H_4Cl_3PO_6}$$

Das Salicyl-Trichlorophosphat zersetzt sich mit kaltem Wasser, augenblicklich beim Erhitzen damit, in Salzsäure, Phosphorsäure und Salicylsäure : $C_{14}H_4Cl_3PO_6 + 8\,HO = PH_3O_8 + 3\,HCl + C_{14}H_6O_6$. Couper überzeugte sich, daſs die sich bildende Säure Salicylsäure und nicht Chlorbenzoësäure ist. Bei rascher Destillation des Salicyl-Trichlorophosphats wird es theilweise unter reichlicher Salzsäureentwickelung zersetzt; über 300⁰ geht ein flüssiger, beim Aufbewahren in einer verschlossenen Röhre groſse Krystalle absetzender Körper über. Couper findet für diese Krystalle die Formel $C_{14}H_4ClPO_8$; er nennt sie *Salicyl-Monochlorophosphat.* An feuchter Luft verwandeln sich beide von Couper entdeckten Körper unter Salzsäureentwickelung in eine und dieselbe feste dreibasische Säure, die Phosphosalicylsäure $C_{14}H_7PO_{12}$. Couper erinnert daran, daſs seine Versuche mit den Angaben von Gerhardt (1), Chiozza (2) und Drion (3) über Chlorsalicyl in Widerspruch stehen.

(1) Jahresber. f. 1854, 422. — (2) Jahresber. f. 1852, 498. — (3) Jahresber. f. 1854, 423.

Ch. Drion (1) bemerkt hierzu, dafs die Existenz des Chlorsalicyls, obwohl dieses wegen seiner Nichtflüchtigkeit nicht rein dargestellt, nichtsdestoweniger dadurch erwiesen sei, dafs es bei der Destillation mit Methyl-, Aethyl- oder Amyl-Alkohol die entsprechenden Salicylsäureäther rein liefere. Dafs sich beim Erhitzen des Chlorsalicyls gechlortes Chlorbenzoyl erzeuge, sei durch seine Umwandlung in Chlorbenzoësäure und in Chlorbenzamid dargethan.

Nitrosalicylsäure (Anilotinsäure).

A. Strecker (2) hat die Identität der Piria'schen Anilotinsäure (3) mit Nitrosalicylsäure bestimmt nachgewiesen. Er fand, dafs sowohl die (aus Salicin mit Salpetersäure von 20° B. dargestellte) sogenannte Anilotinsäure, wie auch die (aus Salicylsäure erhaltene) Nitrosalicylsäure aus Aether unter Umständen sowohl wasserfrei als mit Krystallwasser anschiefsen können. Der Krystallwassergehalt beträgt bei beiden Säuren 3 Aeq. = 12,8 pC. Beide zeigen dieselbe Löslichkeit in heifsem (1 Th. Säure in 34 bis 35 Th.) und in kaltem (0,066 bis 0,065 Th. Säure in 100 Th.) Wasser. Ebenso lösen sich die Silbersalze beider Säuren in 1200 Th. kaltem Wasser. Die Barytsalze haben dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung $C_{14}H_4(NO_4)O_5$, BaO + 4HO. Mit beiden Säuren erhält man durch Fällung mit Barytwasser ein basisches Salz von der Formel $C_{14}H_4(NO_4)O_5$, BaO + BaO, HO + 4HO, welches bei 140° 4 Aeq. Wasser verliert. — Werther (4) findet, dafs sich Anilotinsäure und Nitrosalicylsäure in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung lösen, die Indigsäure sich aber damit bräune; auch sei letztere weder farblos noch in mefsbaren Krystallen zu erhalten. Das durch Sättigen von Anilotinsäure oder Nitrosalicylsäure mit kohlens. Baryt erhaltene Barytsalz bildete gelbrothe, kugelige Aggregate von

(1) Compt. rend. XLVI, 1288; Ann. Ch. Pharm. CIX, 378. — (2) Ann. Ch. Pharm. CV, 299; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 181; Chem. Centr. 1858, 319; Ann. ch. phys. [3] LIII, 496. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 628; f. 1855, 488. — (4) J. pr. Chem. LXXIV, 182.

der Formel BaO, $C_{14}H_4NO_9$ + BaO, HO und verlor bei 165° nur 2,2 pC. Wasser. Aus der Mutterlauge schieden sich gelbe Krystalle aus, welche bei 200° 10 pC. Wasser verloren, entsprechend der Formel BaO, $C_{14}H_4NO_9$ + 3 HO.

Anissäure. A. Engelhardt (1) hat die Salze der Anissäure und Nitranissäure, so wie die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf diese beiden Säuren untersucht, in der Absicht, Anhaltspuncte zur Vergleichung der Anissäure, $C_{16}H_8O_6$, mit der ihr scheinbar homologen Salicylsäure, $C_{14}H_6O_6$, zu gewinnen. — Aniss. Kali, $C_{16}H_7KO_6$, bildet, aus 70procentigem Weingeist krystallisirt, feine perlmutterglänzende Blättchen. Das ebenso bereitete Natronsalz, $C_{16}H_7NaO_6$, HO, bildet durchsichtige glänzende rhombische Blättchen, welche bei längerer Berührung mit der Mutterlauge in verwitternde, anscheinend monoklinometrische Krystalle von der Formel $C_{16}H_7NaO_6$ + 10HO sich verwandeln. Das in Wasser wenig lösliche Barytsalz, $C_{16}H_7BaO_6$, krystallisirt in farblosen, glänzenden, dicken rhombischen Tafeln, das Strontiansalz, $C_{16}H_7SrO_6$ + HO, und Kalksalz, $C_{16}H_7CaO_6$ + HO in Blättchen, deren Wassergehalt erst bei 140 bis 170° entweicht. Basische aniss. Salze dieser Basen, den Piria'schen salicylsauren entsprechend, liefsen sich nicht darstellen. Aniss. Magnesia, $C_{16}H_7MgO_6$ + 4 HO, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in biegsamen, sternförmig gruppirten Nadeln. Durch Fällung von aniss. Ammoniak mit essigs. Blei erhält man ein weifses schweres, aus heifsem Wasser in glänzenden Blättchen anschiefsendes Pulver, $C_{16}H_7PbO_6$ + HO, welches unter Schmelzung den Wassergehalt schon bei 80 bis 90° verliert. Aus einer kochenden Lösung dieses Salzes wird durch basisch-essigs. Blei ein Salz von der Formel $C_{16}H_6Pb_2O_6$ + HO gefällt, welches bei 140° wasser-

(1) Petersb. Acad. Bull. XVI, 289; J. pr. Chem. LXXIV, 417; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CVIII, 240; Chem. Centr. 1858, 465; Chem. Gaz. 1859, 21.

Anissäure. frei wird. Der grünblaue, aus einem Kupfersalz durch aniss. Ammoniak oder aniss. Natron gefällte Niederschlag ist ein Gemenge von Anissäure mit einem basischen Salze, dessen Zusammensetzung nicht constant ist. — Nitraniss. Kali, $C_{16}H_6(NO_4)KO_6 + 2HO$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, glänzende verlängerte Tafeln; das Natronsalz, $C_{16}H_6(NO_4)NaO_6 + 2HO$, krystallisirt aus Wasser und Weingeist in gelben Nadeln. Das Barytsalz, $C_{16}H_6(NO_4)BaO_6 + 4HO$, und das Strontiansalz, $C_{16}H_6(NO_4)SrO_6 + HO$, sind weifse flockige Niederschläge; das Kalksalz, $C_{16}H_6(NO_4)CaO_6 + 4HO$, bildet aus Wasser umkrystallisirt mikroscopische biegsame Nadeln. Das Bleisalz, $C_{16}H_6(NO_4)PbO_6$, krystallisirt in Nadeln, welche beim Glühen heftig explodiren. — Durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Anissäure in gelinder Wärme entsteht eine zähe braune Masse, deren wässerige, mit kohlens. Baryt neutralisirte Lösung nach dem Verdampfen, Abfiltriren von sich abscheidender gelatinöser Materie und Kochen des Filtrats mit kohlens. Baryt, auf Zusatz von viel Weingeist ein flockiges, zerfliefsliches Salz fallen liefs, dessen Analyse der Formel $C_{16}H_6Ba_2O_6, S_2O_6$ entspricht. Auch scheint ein dem von Mendius (1) dargestellten Kalisalz der Sulfosalicylsäure analoges saures Salz zu existiren, dessen Barytgehalt für die Formel $C_{16}H_6Ba_2O_6, S_2O_6 + C_{16}H_7BaO_6, S_2O_6$ spricht. Die Nitranissäure wird durch wasserfreie Schwefelsäure vollständig zersetzt.

Dinitrocuminsäure. Kraut (2) findet, dafs die Dinitrocuminsäure Cahours' (3) sich wie eine Säure verhält. Sie bildet sich bei Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Cuminsäure und wird rein erhalten durch Ausfällen der Lösung, nach zweitägigem Stehen, mittelst Wasser, Auskochen des Niederschlags mit Kalkmilch, Zersetzen des Kalksalzes mit Salzsäure und

(1) Jahresber. f. 1857, 321. — (2) Arch. Pharm. [2] XCVI, 274; Chem. Centr. 1859, 85. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 585.

Umkrystallisiren des Niederschlags aus Weingeist. Die Säure, $C_{20}H_{10}(NO_4)_2O_4$, schiefst aus der weingeistigen Lösung in hellgelben Krystallen an, die nach Dauber's Bestimmung dem triklinometrischen System angehören (oder dem diklinometrischen, dessen Existenz Dauber nicht als sicher begründet ansieht); bezüglich der genaueren Beschreibung verweisen wir auf die Abhandlung. Das Kalksalz, $C_{20}H_9(NO_4)_2CaO_4$, bildet sternförmig vereinigte gelbe Nadeln, welche sich, wie auch die Säure, am Licht dunkler färben. Das Silbersalz, $C_{20}H_9(NO_4)_2AgO_4 + 2HO$, krystallisirt in lichtbeständigen hellgelben Nadeln. Der Aether, $C_{20}H_9(NO_4)_2(C_4H_5)O_4$, durch Einleiten von salzs. Gas in die alkoholische Lösung der Säure, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist dargestellt, bildet farblose, bei 77°,5 schmelzende Nadeln. Das Amid der Dinitrocuminsäure entsteht aus dem Aether durch Einwirkung von Ammoniak, ist in Weingeist löslich und krystallisirt in dicken gelben Säulen.

Phloretinsäure.

Eine berichtigte krystallographische Beschreibung der Phloretinsäure (vgl. Jahresber. f. 1857, 325) hat Grailich (1) gegeben.

Sulfophloretinsäure.

C. Nachbaur (2) hat das Verhalten der Phloretinsäure zu wasserfreier Schwefelsäure untersucht und erkennt darin eine weitere Stütze für die Aehnlichkeit der Phloretinsäure mit Salicylsäure. Nachbaur findet, dafs beim Zusammenbringen von Phloretinsäure mit wasserfreier Schwefelsäure dieselben Erscheinungen eintreten, welche von Mendius (3) bei Bildung der Sulfosalicylsäure beobachtet wurden. Sulfophloretins. Baryt, $C_{18}H_8Ba_2S_2O_{12} + 6HO$, krystallisirt in harten, wie es scheint rhomboëdrischen Krystallen; das Salz ist unlöslich in Alkohol und Aether und verliert den Wassergehalt erst bei 160°. Das Natronsalz, $C_{18}H_8Na_2S_2O_{12}$,

(1) Krystallographisch-optische Untersuchungen (vgl. S. 3), 182. — (2) Wien. Acad. Ber. XXX, 120; J. pr. Chem. LXXV, 45; Chem. Centr. 1858, 593. — (3) Jahresber. f. 1857, 319.

bildet harte, in Wasser leicht lösliche Krystallkrusten, welche den (nicht bestimmten) Wassergehalt bei 200° verlieren. Das Kalksalz, $C_{18}H_8Ca_2S_2O_{12} + 8HO$, ist krystallinisch, das Magnesiasalz, $C_{18}H_8Mg_2S_2O_{12} + 10HO$, gummiartig. Die Sulfophloretinsäure selbst ist ein sehr saurer, in Wasser und in Alkohol leicht löslicher Syrup.

Nelkensäure. Wie A. Brüning (1) bestätigt auch C. G. Williams (2) für die Nelkensäure die Gerhardt'sche Formel $C_{20}H_{12}O_4$ durch die mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas ausgeführte Analyse. Den Siedepunct der Säure findet er bei 251°, das spec. Gew. bei 14° = 1,0684, die Dampfdichte (unter Anwendung eines mit Wasserstoff gefüllten Ballons) = 5,854 (berechnet für obige Formel und eine Condensation auf 4 Vol. ist sie = 5,666). Der Barytgehalt des leicht in perlmutterglänzenden Blättchen zu erhaltenden Barytsalzes stimmte mit der Formel $C_{20}H_{11}BaO_4$.

Cahours (3) hat, im Anschlufs an seine (S. 264 mitgetheilten) Versuche über die Einwirkung der Chlorverbindungen von Säureradicalen auf salicylige Säure, das Verhalten der (mit der Cuminsäure isomeren) Nelkensäure gegen dieselben Körper untersucht. Er nennt die Nelkensäure *Eugenol*, obwohl ihr Verhalten in der Hinsicht verschieden ist von dem der salicyligen Säure (dem Salicylol), dafs sie nicht wie diese bei Einwirkung von Alkalien 2 At. Sauerstoff bindet; auch sind die durch Einwirkung von Chlor, Brom oder Salpetersäure sich bildenden Substitutionsproducte nicht krystallisirbar, sondern klebrig, zähe, nicht flüchtig und nicht rein darstellbar. Dagegen verhalten sich die Chlorüre des Benzoyls, Toluyls, Cumyls und Anisyls gegen

(1) Jahresber. f. 1857, 331. — (2) Chem. Gaz. 1858, 170; Ann. Ch. Pharm. CVII, 238; J. pr. Chem. LXXVI, 85; Chem. Centr. 1858, 495; Ann. ch. phys. [3] LIV, 438. — (3) Compt. rend. XLVI, 220; Instit. 1858, 85; Ann. Ch. Pharm. CV, 268; J. pr. Chem. LXXIII, 259; Chem. Centr. 1858, 385; ausführlich Ann. ch. phys. [3] LII, 201; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 312.

die Nelkensäure ebenso wie gegen die salicylige Säure. In der Kälte tritt einfache Mischung ohne Wärmeentwickelung ein, bei höherer Temperatur findet Einwirkung statt unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoff und Bildung eines zähen Products, das bei Behandlung mit Kali fest wird. Aus diesem Product lassen sich durch Waschen mit Wasser, Auspressen zwischen Fliefspapier und Auflösen in siedendem Alkohol die nachstehend beschriebenen krystallisirbaren Verbindungen erhalten. — *Benzeugenyl*, $C_{34}H_{16}O_6$, bildet nadelförmige, hellamberfarbige Krystalle, welche durch Destillation und wiederholtes Umkrystallisiren farblos werden. Es ist ganz neutral, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heifsem Alkohol und in Aether. Es schmilzt zwischen 50 und 55°, siedet über 360°, wird durch siedende wässerige Kalilauge nicht zersetzt, zerfällt aber durch Einwirkung von Kalihydrat in Nelkensäure und Benzoësäure. — *Tolueugenyl*, $C_{36}H_{16}O_6$, bildet dem Benzeugenyl sehr ähnliche nadelförmige Krystalle, welche sich auch gegen Lösungsmittel und festes Kali ganz wie dieses verhalten. — *Cumeugenyl*, $C_{40}H_{22}O_6$, krystallisirt in glänzenden farblosen Tafeln, die schon in gelinder Wärme schmelzen und über 400° sich verflüchtigen; mit festem Kalihydrat zerfällt es in Nelkensäure und Cuminsäure, mit rauchender Salpetersäure liefert es eine röthlichgelbe, zähe, theilweise krystallinische Masse. Es ist isomer mit der wasserfreien Cuminsäure. — Durch Einwirkung von Anisylchlorür auf Nelkensäure entsteht eine ebenfalls krystallisirbare, sich ähnlich verhaltende Verbindung, welche nicht analysirt ist. — *Nelkensaures Aethyl* (*Eugenäthyl*), $C_{24}H_{16}O_4$, erhält man durch Zersetzung von nelkens. Kali mit Jodäthyl in verschlossenen Gefäfsen; es bildet sich nicht durch Sättigen der alkalischen Lösung von Nelkensäure mit salzs. Gas. Nach dem Waschen mit verdünntem wässerigem Kali, Trocknen mittelst Chlorcalcium und Rectificiren stellt es eine farblose, neutrale, aromatisch riechende Flüssigkeit dar, welche gegen 240° siedet, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol

Nelkensäure.

und Aether ist und durch Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure in zähe, nicht weiter untersuchte Producte verwandelt wird.

Benzoësäure. Das spec. Gewicht der s. g. wasserfreien Benzoësäure fand Mendelejef (1), für den flüssigen Zustand, = 1,227 bei 27° und = 1,206 bei 25°,8, das des s. g. Benzoësäurehydrats für den festen Zustand = 1,201 bei 21°.

Sulfobenzoësäure. Limpricht u. Uslar (2) haben, im Anschlufs an ihre frühere Arbeit über Sulfobenzoësäure (3), einige weitere von dieser Säure sich ableitende Körper untersucht. — *Nitrosulfobenzoësäure*, $C_{14}H_5(NO_4)S_2O_{10}$. Wenn man in ein kalt gehaltenes Gemisch von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. conc. Salpetersäure nach und nach trockene Sulfobenzoësäure oder Sulfobenzaminsäure einträgt, nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, mit kohlens. Baryt neutralisirt und das Filtrat verdampft, so krystallisirt zuerst salpeters., dann nitrosulfobenzoës. Baryt, aus dem durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure die krystallisirbare Nitrosulfobenzoësäure erhalten werden kann. Das neutrale Barytsalz, $C_{14}H_3Ba_2(NO_4)S_2O_{10} + 6\,HO$ (oder auch $3\,HO$), bildet gelbliche, warzenförmige, leicht lösliche Krystalldrusen, das saure Barytsalz, $C_{14}H_4Ba(NO_4)S_2O_{10} + 4\,HO$, kleine wasserhelle, concentrisch vereinigte prismatische Krystalle; das in kleinen Warzen krystallisirende Silbersalz ist leichtlöslich in Wasser und schwerlöslich in Weingeist. — *Amidosulfobenzoësäure*, $C_{14}H_5(NH_2)S_2O_{10}$, entsteht bei anhaltendem Digeriren von Nitrosulfobenzoësäure mit Schwefelammonium, Verdampfen der Lösung und Uebersättigen mit Salzsäure. Sie krystallisirt in concentrisch vereinigten weifsen Nadeln, die leicht in heifsem Wasser, weniger in Weingeist, kaum in Aether löslich sind. Das Ammoniaksalz giebt mit salpeters. Silberoxyd einen weifsen, beim Kochen sich schwärzenden

(1) Petersb. Acad. Bull. XVII, 60 u. 66. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVI, 27; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 362; Chem. Centr. 1858, 529. — (3) Jahresber. f. 1857, 334.

Niederschlag. — Bei Einwirkung von 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid auf Sulfobenzoësäure bildet sich (1) Sulfobenzoylchlorür, $C_{14}H_4S_2O_6$, Cl_2; mit 1 Aeq. Phosphorsuperchlorid erfolgt die Umsetzung dagegen nach der Gleichung: $C_{14}H_6S_2O_{10} + PCl_5 = C_{14}H_5S_2O_8, Cl + PCl_3O_2 + HCl$. Die Verbindung $C_{14}H_5S_2O_8$, Cl, welche auch bei längerer Berührung von Sulfobenzoylchlorür mit wenig Wasser entsteht, erhält man als weißes krystallinisches Pulver durch Waschen des Rückstandes mit Wasser, nachdem der größte Theil des Oxychlorürs abdestillirt ist. Aus Aether krystallisirt sie in kleinen Warzen; durch Alkohol, heißes Wasser und Alkalien wird sie zersetzt, unter Bildung von Sulfobenzoësäure. — *Sulfobenzamid* (2) verwandelt sich mit Kalilauge unter Ammoniakentwickelung in Sulfobenzaminsäure. Mit Phosphorsuperchlorid zerfällt es unter 100° nach der Gleichung : $C_{14}H_8N_2S_2O_6 + PCl_5 = C_{14}H_6N_2S_2O_4$, $HCl + PCl_3O_2 + HCl$, zu einem bernsteingelben Syrup, welcher seinerseits wieder bei der Destillation sich zersetzt, indem Phosphoroxychlorür und gechlortes Cyanphenyl überdestilliren. Die Formel für die nicht rein zu gewinnende Verbindung $C_{14}H_6N_2S_2O_4$, HCl, ist aus ihren Zersetzungsproducten abgeleitet. In Aether und Weingeist ist dieselbe löslich, ohne daraus zu krystallisiren; mit Wasser oder Ammoniak verwandelt sie sich dagegen in die krystallisirbare Verbindung $C_{14}H_6N_2S_2O_4$. Diese letztere ist in Kali löslich und verwandelt sich bei längerem Erwärmen damit in Sulfobenzaminsäure : $C_{14}H_6N_2S_2O_4 + 4 HO = C_{14}H_7NS_2O_8 + NH_3$. — Das *gechlorte Cyanphenyl*, $C_{14}H_4ClN$, dessen Bildung oben angegeben ist, wird durch Destillation mit Wasser, mit dem es sich leicht verflüchtigt, gereinigt. Die im Destillat befindlichen Krystalle werden nach dem Trocknen in wenig Aether gelöst, woraus sie wieder in großen farb- Sulfobenzoësäure.

(1) Jahresber. f. 1857, 335. — (2) Ueber die Darstellung desselben vgl. Jahresber. f. 1857, 335 f.

losen Prismen anschiefsen. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, riechen stark nach Bittermandelöl, schmelzen unter 40° und erstarren bei 36°. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure verwandeln sie sich in Chlorbenzoësäure, $C_{14}H_5ClO_4$, und bei mehrtägigem Erwärmen mit wässerigem Ammoniak auf 100° entsteht Chlorbenzamid, $C_{14}H_6ClNO_2$.

Sulfobenzaminsäure. *Sulfobenzaminsäure*, $C_{14}H_7NS_2O_8$, entsteht, wie schon oben angedeutet, beim Erwärmen von Sulfobenzamid oder von äthylsulfobenzoës. Ammoniak mit Kalilauge. Am leichtesten gewinnt man sie durch Erhitzen von stark ausgetrockneter Sulfobenzoësäure mit 2½ Th. Phosphorsuperchlorid auf 150°, Behandeln des Rückstands mit Wasser und Eintropfen des sich ausscheidenden Oels in concentrirtes wässeriges Ammoniak. Das nach 12 Stunden vollkommen abgeschiedene Sulfobenzamid wird mit kaltem Wasser gewaschen, mit concentrirter Kalilauge digerirt und das gebildete sulfobenzamins. Kali mit Salzsäure zersetzt; die ausgeschiedene Säure wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Sie bildet dem chlors. Kali ähnliche Schuppen, ist kaum in kaltem Wasser, mehr in Aether, leicht in Weingeist löslich, schmilzt bei etwa 200° und verflüchtigt sich in weifsen Dämpfen. Das Ammoniaksalz bildet blätterige Krystalle; das Barytsalz, $C_{14}H_6BaNS_2O_8 + 4HO$, eine weiche wawellitartige Masse; das Silbersalz, $C_{14}H_6AgNS_2O_8 + 2HO$, seideglänzende, in heifsem Wasser lösliche Nadeln. Das Ammoniaksalz wird durch Eisenvitriol, Eisenchlorid, Bleizucker, Kupfervitriol, Sublimat und salpeters. Quecksilberoxydul gefällt. *Sulfobenzamins. Aethyl*, $C_{14}H_6(C_4H_5)NS_2O_8$, entsteht durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl bei 100°, beim Sättigen der weingeistigen Lösung der Säure mit salzs. Gas, oder aus Sulfobenzoylchlorür, indem man dessen Lösung in Aether mit Ammoniak sättigt, nach dem Erwärmen die ätherische Lösung abgiefst und den Rückstand mit kochendem Aether erschöpft, wo die Verbindung beim

Verdunsten krystallisirt (1). Das sulfobenzamins. Aethyl ist leicht löslich in warmem Weingeist und Aether, etwas weniger in kochendem Wasser. Es ist neutral, löst sich in der Kälte ohne Ammoniakentwickelung in Kalilauge, zersetzt sich aber damit in der Wärme. — Das Chlorür der Sulfobenzaminsäure, $C_{14}H_6NS_2O_6$, Cl, erhält man durch Erhitzen von 1 Aeq. der Säure mit $1^1/_2$ Aeq. Phosphorsuperchlorid auf 150 bis 200°, so lange noch Oxychlorür übergeht, als bernsteingelbes öliges Liquidum, welches mit Wasser in Salzsäure und Sulfobenzaminsäure, mit Ammoniak aber in das (mit Sulfobenzamid gleich zusammengesetzte) Amid der Sulfobenzaminsäure, $C_{14}H_8N_2S_2O_6 + 2HO$ zerfällt. Destillirt man Sulfobenzaminsäure mit Phosphorsuperchlorid, so enthält das Destillat, aufser Phosphoroxychlorür, gechlortes Cyanphenyl, das Chlorür der Chlorbenzoësäure (in geringer Menge) und das Chlorür einer leichtlöslichen (mit der Sulfobenzaminsäure wahrscheinlich isomeren) Säure. Diese letztere erhält man durch Kochen des Destillats mit Kalilauge, Ausfällen der Chlorbenzoësäure aus dem Rückstand durch Salzsäure, Verdampfen des Filtrats zur Trockne und Behandlung mit absolutem Alkohol, in welchem sich die Säure löst. Sie erstarrt erst bei längerem Stehen zu einer warzigen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Masse. Die Analyse des Baryt- und Silbersalzes spricht für die Isomerie dieser Säure mit Sulfobenzaminsäure. Das Chlorür derselben Säure scheint auch beim Erhitzen gleicher Aequivalente Sulfobenzaminsäure und Phosphorsuperchlorid, gleichzeitig neben amorpher Sulfobenzamin- Sulfobenzaminsäure.

(1) Nach Keferstein (Ann. Ch. Pharm. CVI, 387) krystallisirt das sulfobenzamins. Aethyl monoklinometrisch, mit den Flächen ∞P . (∞P∞) . 0P . +P, mit den Neigungen ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 134°29′, 0P : ∞P = 119°58′, dem Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 2 : 0,5 und dem Winkel der geneigten Axen = 57°10′; die durchsichtigen farblosen Krystalle sind spaltbar parallel (∞P∞) und 0P.

Sulfobenzaminsäure. säure zu entstehen. Bei Behandlung des gelben blasigen Retorteninhalts mit Aether wird ersteres gelöst, die amorphe Säure bleibt als weifse pulverige Masse zurück, welche in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist, beim Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 180° jedoch in gewöhnliche krystallisirte Sulfobenzaminsäure sich verwandelt. — Durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Sulfobenzaminsäure entsteht eine braune zähe Masse, aus welcher durch Kochen mit kohlens. Bleioxyd ein Bleisalz von der Zusammensetzung des sulfobenzoës. Bleioxyds erhalten wurde. — Erhält man Sulfobenzaminsäure einige Zeit im Schmelzen, so verwandelt sie sich in eine braune, zerfliefsliche Masse, bezüglich deren weiterer Untersuchung wir auf die Abhandlung verweisen.

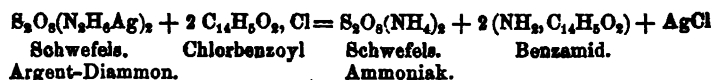
Nach A. Engelhardt (1) entsteht Sulfobenzaminsäure neben anderen Producten auch bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzonitril. Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure langsam und unter guter Abkühlung zu Benzonitril, so entsteht eine krystallinische, bei rascherer Einwirkung eine amorphe glasige Masse, welche andere Producte liefert. Entfernt man aus der krystallinischen Masse durch kaltes Wasser die Schwefelsäure und löst den Rückstand in kochendem Weingeist, so erhält man bisweilen zuerst nadelförmige Krystalle, dann aber, nach Zusatz von Aether, rhomboëdrische Krystalle der Sulfobenzaminsäure. Die Mutterlauge enthält, wie es scheint, benzoës. Aethyl und noch ein krystallinisches Product. — Die so erhaltene Sulfobenzaminsäure ist wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich; sie krystallisirt in rhomboëdrischen Krystallen oder in Nadeln, die aus einem Aggregat kleiner Rhomboëder bestehen. Sie röthet Lackmus,

(1) Petersb. Acad. Bull. XVI, 378; J. pr. Chem. LXXV, 368; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CVIII, 348; Chem. Centr. 1858, 937; Instit. 1859, 47.

zersetzt kohlens. Salze, löst aber nicht das Zink auf. Das Barytsalz ist nach Engelhardt's Analyse $C_{14}H_6BaNS_2O_8 + 4\,HO$, das bei 130° getrocknete Kalksalz $C_{14}H_6CaNS_2O_8$.

Chlorbenzoyl.

Nach Engelhardt (1) zersetzt sich Chlorbenzoyl mit schwefels. Argent-Diammonium, $S_2O_8(N_2H_6Ag)_2$ (schwefels. und Silberoxyd-Ammoniak) nach der Gleichung :



$$S_2O_8(N_2H_6Ag)_2 + 2\,C_{14}H_5O_2, Cl = S_2O_8(NH_4)_2 + 2\,(NH_2, C_{14}H_5O_2) + AgCl$$

Schwefels. Argent-Diammon. — Chlorbenzoyl — Schwefels. Ammoniak. — Benzamid.

Das trockene Salz erhitzt sich nach einiger Zeit von selbst mit Chlorbenzoyl unter Entwickelung weifser Dämpfe. Kühlt man hierbei die Masse ab, so tritt das gebildete Product an Aether Benzamid ab, Wasser löst sodann nur schwefels. Ammoniak auf, der Rückstand ist reines Chlorsilber. Erwärmt man die Mischung des Salzes mit Chlorbenzoyl, so ist die Einwirkung sehr heftig und man erhält dann sehr wenig Benzamid, dafür aber Benzonitril.

L. Schischkoff u. A. Rösing haben nach einer vorläufigen Mittheilung (2) das Chloroform der Benzoylreihe dargestellt. Es entsteht durch mehrtägiges Erhitzen von Chlorbenzoyl und Phosphorsuperchlorid zu gleichen Aequivalenten im Oelbad auf 200°. Durch Erhitzen des Röhreninhalts in einer Retorte über 110° entfernt man das Phosphoroxychlorid, sodann durch Schütteln des Rückstandes mit sehr concentrirter Kalilauge das überschüssige Chlorbenzoyl und Phosphorsuperchlorid. Das Product wird dann mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und das Filtrat mit Wasser gefällt. Man erhält so eine schwachgelbliche, neutrale Flüssigkeit, welche mit Wasser oder festem Kalihydrat in Berührung sich nicht zersetzt. Sie ist löslich in Aether und Alkohol, aus der Lösung in letzterem durch

(1) Petersb. Acad. Bull. XVI, 296; J. pr. Chem. LXXIV, 426; Chem. Centr. 1858, 399; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 386. — (2) Compt. rend. XLVI, 367; Instit. 1858, 66; J. pr. Chem. LXXIV, 81; Chem. Centr. 1858, 326; Cimento VII, 178.

Chlorbenzoyl.

Wasser fällbar und zersetzt sich bei der Destillation unter Schwärzung, sowie die Temperatur 130 bis 140° überschreitet, was die Reindarstellung des Productes erschwert. Die Analyse führte zu Zahlen, welche der Formel $C_{14}H_5Cl_3$ entsprechen. Mit Wasser in einer verschlossenen Röhre auf 150° erhitzt zersetzt sich die Verbindung vollständig zu einer beim Erkalten krystallisirenden, der Benzoësäure gleichenden Masse. Essigs. Silberoxyd erzeugt damit schon unter gewöhnlichen Umständen Chlorsilber. — Berthelot (1) erinnert daran, dafs er (2) die Bildung einer analogen Verbindung, des Tribrombutyryls, $C_8H_7Br_3$, durch Einwirkung von überschüssigem Phosphorsuperbromid auf Buttersäure dargethan habe. Diese Verbindung zersetze sich mit Kali und selbst mit Wasser sogleich in Bromwasserstoffsäure und in Buttersäure. Berthelot hebt noch weiter hervor, dafs neben dem Tribrompropionyl, $C_6H_5Br_3$ (welches aus der Propionsäure sich bilden müsse und in diese wieder verwandelt werden könne) mehrere andere damit isomere, theils von dem Propylen, C_6H_6, theils von dem Glycerin sich ableitende Körper existiren, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen (3).

Bildung von Säuren $C_nH_nO_4$.

Sullivan (4) hat unter den Producten der in grofsem Mafsstabe in einer hohofenartigen Vorrichtung ausgeführten trockenen Destillation von irischem Torf von der Säurereihe $C_nH_nO_4$ die vier ersten Glieder, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure, nachgewiesen (5).

(1) Compt. rend. XLVI, 422; Instit. 1858, 79; Chem. Centr. 1858, 327; Cimento VII, 174. — (2) Compt. rend. de la soc. philomathique 16. Mai 1857 im Instit. 3. Juin 1857. — (3) Vgl. auch Jahresber. f. 1857, 475. — (4) Atlantis (Journal of the Catholic University of Ireland) I, 185. — (5) Auch Vohl (Ann. Ch. Pharm. CIX, 192) hat sich mit den Producten der trockenen Destillation des Torfs, eines leichten Moostorfs aus dem Canton Zürich, beschäftigt. Er findet aufser den gewöhnlichen stickstofffreien und stickstoffhaltigen Producten auch Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure; vgl. den folgenden Jahresber.

F. L. Winckler (1) hat gefunden, dafs bei der Darstellung von Ameisenspiritus der gröfste Theil der Ameisensäure in dem Destillationsrückstand bleibt. Zu ihrer Gewinnung empfiehlt er, die Rückstände mit heifsem Wasser anzurühren, nach dem Erkalten zu coliren (nicht zu pressen) und das klare, mit kohlens. Natron neutralisirte Filtrat mit der zur Bildung von saurem schwefels. Natron erforderlichen Menge Schwefelsäure zu destilliren, aus dem Destillat das Kalksalz darzustellen, dieses nach dem Trocknen mit Weingeist zu behandeln und dann mit verdünnter Schwefelsäure zu destilliren. Ameisensäure.

Die Krystalle des *ameisens. Ammoniaks* sind, wie Grailich (2) nach den Messungen von Lang mittheilt, monoklinometrische Combinationen $\infty P \infty . 0 P . + P \infty . + P . (P \infty)$, mit dem Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1,1306 : 1 : 1,4349, dem Winkel der geneigten Axen = 87°28′, der Neigung $\infty P \infty : + P \infty$ = 140°48′, 0 P : (P ∞) = 124°54′; sie sind spaltbar parallel 0 P.

Chr. Grimm (3) macht darauf aufmerksam, dafs das s. g. Terpentinwasser, welches in der ersten Periode der trockenen Destillation des Fichtenharzes gleichzeitig mit dem Terpentinöl übergeht und etwa 1 bis $1^1/_2$ pC. des Harzes beträgt, 10 bis 11 pC. Essigsäure enthält. Essigsäure.

C. v. Hauer (4) hat durch freiwilliges Verdunstenlassen von gleichen Aequivalenten *essigs. und salpeters. Strontians* ein Doppelsalz erhalten, analog der von Lucius (5) dargestellten Barytverbindung. Das Salz krystallisirt am leichtesten, wenn die Lösung etwas überschüssige Essigsäure enthält; es bildet grofse, wasserhelle, luftbeständige Tafeln von der Formel $SrO, C_4H_3O_3 + SrO, NO_5 + 3 HO$.

(1) N. Jahrb. Pharm. X, 24. — (2) Wien. Acad. Ber. XXVII, 178. — (3) Ann. Ch. Pharm. CVII, 255; Chem. Centr. 1858, 786; J. pr. Chem. LXXVI, 64. — (4) J. pr. Chem. LXXIV, 432. — (5) Jahresber. f. 1857, 340.

Essigsäure.

Eine Auflösung von gallertartiger Thonerde in so viel Essigsäure, dafs die Flüssigkeit 8 bis 9° Baumé zeigt, setzt nach Ch. Tissier (1) bei mehrwöchentlichem Aufbewahren in verschlossenen Flaschen einen mehr oder weniger krystallinischen Niederschlag von *essigs. Thonerde* ab, welcher unlöslich ist in Wasser, schwerlöslich in verdünnten Säuren, aber leicht löslich in ätzenden Alkalien. Dieser Niederschlag ist, nach Tissier's Analysen, constant nach der Formel Al_2O_3, 2 $C_4H_3O_3$ + 6 HO zusammengesetzt.

Nach A. C. Oudemans (2) erhält man ein amorphes, in Alkohol und in Wasser lösliches *essigs. Eisenoxyd* von der Formel 2 $C_4H_3O_3$, Fe_2O_3, HO durch Auflösung von durch Ammoniak gefälltem Eisenoxyd (aus 1 Th. Eisen erhalten) in 10 Th. Essigsäure von 30 pC., bei 40 bis 60°; die abgegossene Lösung verdampft man bei 60 bis 80°.

P. Weselsky (3) hat einige essigs. Uranoxyd-Doppelsalze untersucht, welche sich den von Wertheim (4) dargestellten anschliefsen. Man erhält sie durch Vermischen der entsprechenden einfachen Salze in äquivalenten Verhältnissen und nochmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Essigsäure. — *Essigs. Uranoxyd-Nickeloxydul*, NiO, 2 U_2O_3, 3 $C_4H_3O_3$, 7 HO, krystallisirt im rhombischen System, ist smaragdgrün und verliert den Wassergehalt erst bei 180° vollständig. *Essigs. Uranoxyd-Kobaltoxydul*, CoO, 2 U_2O_3, 3 $C_4H_3O_3$, 7 HO, ist grünlichbraun; *essigs. Uranoxyd-Zinkoxyd*, ZnO, 2 U_2O_3, 3 $C_4H_3O_3$, 7 HO ist schwefelgelb; beide haben die Form des Nickelsalzes. *Essigs. Uranoxyd-Magnesia*, MgO, 2 U_2O_3, 3 $C_4H_3O_3$, 12 HO, krystallisirt im

(1) Compt. rend. XLVII, 931; Instit. 1858, 419; Dingl. pol. J. CLI, 202. — (2) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, I. deel, 2. stuk, Onderzoekingen 12; Chem. Centr. 1858, 688; Dingl. pol. J. CL, 156; vgl. E. Mayer im Jahresber. f. 1856, 486. — (3) Wien. Acad. Ber. XXX, 205; J. pr. Chem. LXXV, 55; Chem. Centr. 1858, 609. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLIV, 274.

Essigsäure.

rhombischen Systeme, zeigt stärkeren Dichroïsmus als salpeters. Uranoxyd, verwittert sehr leicht an der Luft, verliert über Schwefelsäure 6, bei 200° die anderen 6 Aeq. Wasser. *Essigs. Uranoxyd-Manganoxydul*, MnO, 2 U_2O_3, 3 $C_4H_3O_3$, 12 HO, ist gelb und krystallisirt wie das Magnesiasalz. *Essigs. Uranoxyd-Kalk*, CaO, 2 U_2O_3, 3 $C_4H_3O_3$, 8 HO, ist schwefelgelb, krystallisirt im rhombischen Systeme, verändert sich nicht an der Luft, wird bei 200° wasserfrei. *Essigs. Uranoxyd-Strontian*, SrO, 2 U_2O_3, 3 $C_4H_3O_3$, 6 HO, ist ebenfalls schwefelgelb und krystallisirt im quadratischen Systeme. *Essigs. Uranoxyd-Cadmiumoxyd*, CdO, U_2O_3, 2 $C_4H_3O_3$, 5 HO, hat die Krystallform und den Dichroïsmus des Magnesiasalzes.

Für die von Weselsky beschriebenen essigs. Doppelsalze, ebenso für mehrere andere Doppelsalze und einfache Salze der Essigsäure hat Grailich (1) die krystallographischen und die optischen Eigenschaften untersucht.

Rochleder (2) hat gefunden, daſs sich Bleiglätte in einer Bleizuckerlösung fast augenblicklich zu basisch-essigs. Bleioxyd auflöst, wenn die Bleizuckerlösung in einer Silberschale zum Sieden erhitzt ist.

Bromessigsäure.

W. H. Perkin u. B. F. Duppa (3) haben ausführlichere Angaben über die, schon im Jahresb. f. 1857, 351 erwähnte Bromessigsäure publicirt. Am besten erhält man diese Säure durch Erhitzen einer Mischung von krystallisirbarer Essigsäure und Brom zu gleichen Aequivalenten in einer starken Glasröhre auf etwa 150°. Wenn diese Temperatur erreicht ist, läſst man das Oelbad langsam erkalten. Die Entfärbung der Mischung findet plötzlich bei etwa 146° statt, in welchem Zeitpunkt die Röhren leicht platzen. Beim

(1) Krystallographisch-optische Untersuchungen (vgl. S. 8), 151 ff. — (2) Wien. Acad. Ber. XXIX, 28; J. pr. Chem. LXXIV, 28; Chem. Centr. 1858, 448. — (3) Chem. Soc. Qu. J. XI, 22; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 106; Chem. Centr. 1858, 745.

Bromessigsäure.

Oeffnen der ganz erkalteten Röhre entwickeln sich Ströme von Bromwasserstoffgas; man erhitzt dann den Röhreninhalt in einer Retorte auf etwa 200° (die hierbei übergehende Säure ist zu neuen Darstellungen verwendbar) und läfst dann erkalten. Die krystallinisch erstarrte, Bromwasserstoffsäure, Bromessigsäure und Dibromessigsäure enthaltende Masse wird nun auf 130° erhitzt und so lange Kohlensäure durchgeleitet, als durch salpeters. Silber noch Bromwasserstoff angezeigt wird. Man erhitzt nun die Säure mit überschüssigem kohlens. Bleioxyd und dem zehnfachen Vol. Wasser auf 100°, filtrirt nach einigen Stunden den krystallinischen Niederschlag ab, wascht ihn mit wenig kaltem Wasser und zersetzt ihn, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff. Durch Verdampfen des Filtrats erhält man die Bromessigsäure rein, sofern das Bleisalz der Dibromessigsäure weit leichter löslich ist. Die äufserst zerfliefsliche, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Säure krystallisirt in Rhomboëdern; sie schmilzt unter 100° und siedet bei 208°. Bei der Destillation mit essigs. Kali entweicht Essigsäure; mit metallischem Zink erhitzt entsteht Bromzink und essigs. Zinkoxyd. In einer verschlossenen Röhre einer hohen Temperatur ausgesetzt zerfällt sie in Kohlenoxyd, Dibromessigsäure und, wie es scheint, in Methylwasserstoff, vielleicht nach der Gleichung: $3\,C_4H_3BrO_4 = C_4H_2Br_2O_4 + 3\,C_2O_2 + C_2H_4 + HBr + H_2O_2$. Sie erzeugt auf der Haut (im verdünnten Zustande erst nach 8 bis 10 Stunden) eine Blase. Das fast unkrystallisirbare, in Wasser sehr leicht lösliche Ammoniaksalz liefert beim Erhitzen Bromammonium. Das Kalisalz ist krystallinisch, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich; das Natronsalz ist fast unlöslich in Alkohol; auch das Baryt- und Kalksalz sind schwierig krystallisirbar. Das in Wasser leicht lösliche krystallinische Kupfersalz scheint sich beim Kochen der Lösung zu zersetzen. Das Bleisalz, $C_4H_2BrPbO_4$, krystallisirt in Nadeln und ist schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser. Das Silbersalz, $C_4H_2BrAgO_4$, ist schwerlöslich und bei 90° verpuffend. Beim Kochen

seiner Lösung entsteht neben Bromsilber eine syrupartige Säure, welche alle Eigenschaften der Glycolsäure besitzt. Bromessigs. Methyl erhält man durch stundenlanges Erhitzen von Bromessigsäure und Methylalkohol in einer verschlossenen Röhre auf 100°; nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren bildet es eine farblose, aromatisch aber stark reizend riechende Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser, bei etwa 144° siedet, nicht ohne Zersetzung destillirt und von Ammoniak leicht zersetzt wird. Das in analoger Weise erhaltene bromessigs. Aethyl, $C_4H_2Br(C_4H_5)O_4$, siedet bei 159° und zerfällt bei der Destillation theilweise unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Bromessigs. Amyl, $C_4H_2Br(C_{10}H_{11})O_4$, ist ölartig, kalt angenehm, erhitzt reizend riechend; es siedet bei 207° unter theilweiser Zersetzung und zerfällt mit Ammoniak nur langsam. Perkin u. Duppa machen darauf aufmerksam, dafs die Aether der Bromessigsäure einen um 82 bis 86° höheren Siedepunkt haben, als die entsprechenden Aether der Essigsäure. Annähernd existirt diese Siedepunktsdifferenz auch für die Säuren selbst. Bromessigsäure.

Die Dibromessigsäure entsteht beim Erhitzen von Brom und Essigsäure bei Lichtzutritt, in geringer Menge auch beim Erhitzen der Bromessigsäure. Sie siedet zwischen 225 und 230°, entwickelt bei der Destillation Bromwasserstoff und erstarrt nicht bei 15°. Ihr spec. Gew. ist = 2,25. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Wasser und Aether und erzeugt auf der Haut Brandwunden. Perkin u. Duppa deuten auf die Möglichkeit hin, dafs ein Salz der Dibromessigsäure durch Behandlung mit Natrium oder Zink nach der Gleichung : $C_4HBr_2MO_4 + 2Na = C_4HMO_4 + 2NaBr$, eine Säure liefern könne, welche zur Essigsäure in derselben Beziehung stände, wie die Acrylsäure zur Propionsäure. — Erhitzt man Bromessigsäure mit Ammoniak, so entsteht neben Bromammonium Glycocoll : $C_4H_3BrO_4 + 2NH_3 = C_4H_5NO_4 + NH_4Br$. Wie schon oben erwähnt ent-

Bromessigsäure. steht beim Erhitzen von bromessigs. Silberoxyd mit Wasser Glycolsäure : $C_4H_2BrAgO_4 + H_2O_2 = C_4H_4O_6 + AgBr$.

Nach einer weiteren Mittheilung von Perkin u. Duppa (1) krystallisirt dibromessigs. Ammoniak, $C_4HBr_2(NH_4)O_4 + HO$ leicht in 2 bis 3 CC. langen Blättchen, welche bei 100° unter Wasserverlust undurchsichtig werden. Das Salz zersetzt sich mit wässerigem Ammoniak erhitzt unter Bräunung. Das Kalisalz, $C_4HBr_2KO_4 + HO$, bildet lange glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Das Bleisalz ist in Wasser leicht löslich und wird durch Alkohol aus dieser Lösung in weifsen Flocken gefällt. Das Quecksilberoxydulsalz ist krystallinisch und zerfällt bei 100° in Bromquecksilber und eine Säure. Das Silbersalz, $C_4HBr_2AgO_4$, krystallisirt in mikroscopischen Nadeln. Es zersetzt sich bei 100° nach der Gleichung: $C_4HBr_2AgO_4 + 2HO = C_4H_3BrO_6 + AgBr$ in Bromsilber und in Bromglycolsäure. Dibromessigs. Aethyl, $C_4HBr_2(C_4H_5)O_4$, erhält man leicht durch ein- oder zweistündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung der Säure in einem zugeschmolzenen Rohr; Wasser scheidet den Aether als schweres Oel ab, welches indessen stets noch etwas Säure enthält; bei der Destillation wird derselbe gröfstentheils zersetzt; durch Chlorcalcium wird er, wie auch die analoge Amylverbindung, zerlegt; durch Einwirkung von Ammoniak entsteht Dibromacetamid, $C_4H_3Br_2NO_2$. Auch die Darstellung der Jod- und Cyan-Essigsäure wird von Perkin u. Duppa angekündigt.

Monochloressigsäure. A. Kekulé (2) bestätigt, wie schon im Jahresb. f. 1857, S. 349 kurz erwähnt, die Angabe von R. Hoffmann, dafs sich beim Erhitzen von monochloressigs. Kali Glycolsäure bildet. Das Salz wird bei längerem Erhitzen auf 110 bis 120° feucht, färbt sich gelblich und nimmt saure Reaction

(1) Compt. rend. XLVII, 1017; Instit. 1859, 29; Ann. Ch. Pharm. CX, 115; ausführl. Chem. Soc. Qu. J. XII, 1. — (2) Ann. Ch. Pharm. CV, 286; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 183; Chem. Centr. 1858, 292; Ann. ch. phys. [3] LIII, 495; Chem. Gaz. 1858, 261.

an. Beim Behandeln mit Wasser löst sich Chlorkalium und Glycolsäure auf und eine geringe Menge eines weifsen, in heifsem Wasser etwas löslichen Pulvers bleibt ungelöst. Dasselbe ist wahrscheinlich Glycolid (nach der Gleichung $C_4H_2ClKO_4 = KCl + C_4H_2O_4$ entstehend), sofern es bei längerem Kochen mit Wasser in Glycolsäure und beim Kochen mit Kalkwasser in glycols. Kalk sich verwandelt. Sein Auftreten in geringer Menge erklärt sich daraus, dafs das monochloressigs. Kali seinen Gehalt an Krystallwasser nicht ohne Zersetzung des Salzes selbst abgiebt. Zur Gewinnung der Glycolsäure behandelt man die eingetrocknete Masse mit einem Gemenge von Alkohol und Aether; beim Verdunsten der Lösung bleibt die Säure als schwach gelblicher Syrup. Vollkommen farblos erhält man Säure die durch längeres Kochen der concentrirten wässerigen Lösung des Kalisalzes, oder durch mehrstündiges Erhitzen derselben auf 120 bis 140° in einem verschlossenen Rohr. Die so bereitete Säure krystallisirt nicht; scheidet man sie aber aus dem Silbersalz mittelst Schwefelwasserstoff ab, so erstarrt die syrupdicke Masse bald zu grofsen strahlig gruppirten, sehr zerfliefslichen Krystallen. Glycols. Kalk, $C_4H_3CaO_6$, erhält man durch Kochen der trockenen Säure mit Kalkwasser und Fällen des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure. Die heifse, etwas concentrirte Lösung erstarrt zu einem Brei von sternförmig gruppirten Nadeln, welche Krystallwasser enthalten, das sie bei 100° verlieren. Das löslichere Barytsalz bildet grofse wasserhelle Krystalle, das Bleisalz kleine zu Warzen vereinigte Nadeln; das Silbersalz, $C_4H_3AgO_6$, ist in heifsem Wasser unter theilweiser Reduction löslich, in Alkohol unlöslich. — Monochloressigs. Ammoniak zerfällt beim Erhitzen ebenfalls in Glycolsäure und in Salmiak (1). Monochloressigsäure.

(1) Monochlorbenzoës. Kali liefert, wie sich Kekulé überzeugte, beim Erhitzen auf 180 bis 200° nicht Oxybenzoësäure $C_{14}H_6O_6$, sondern andere Zersetzungsproducte.

Aceton. C. Friedel hat vorläufige Mittheilungen gemacht über das Verhalten des Acetons gegen Salzsäure und Jodwasserstoffsäure (1) und über die Producte seiner Oxydation durch Luft und Platinschwarz so wie durch übermangans. Kali (2). Er berichtigte später (3) alle Angaben, dafs hierbei Methylverbindungen entstehen, dahin, dafs die Resultate mit sehr unreinem Aceton erhalten und somit zweifelhaft seien, weshalb wir hier auch nicht näher darauf eingehen.

Aldehyd. Geuther (4) hat Versuche angestellt, um für die richtigere Erkenntnifs der Constitution des Aldehyds und namentlich seiner Beziehungen zum Chloräthylen Anhaltspunkte zu gewinnen. Beide Körper, $C_4H_4O_2$ und $C_4H_4Cl_2$, scheinen in so fern verwandt zu sein, als sich einfach in dem einen Sauerstoff an der Stelle von Chlor in dem anderen findet. Geuther versuchte, durch Umwechslung von Chlor gegen Sauerstoff den einen Körper in den anderen überzuführen. — Chloräthylen wirkt bei der Siedehitze desselben auf Silberoxyd nicht ein; bei dem Erhitzen von 1 Aeq. $C_4H_4Cl_2$ mit 2 Aeq. AgO in zugeschmolzenen Röhren auf 120° wird das Silberoxyd theilweise zu Chlorsilber umgewandelt, aber dabei kein Aldehyd gebildet, sondern eine sehr niedrig siedende, in der Röhre sehr starke Spannung ausübende Substanz, dem Geruch nach C_4H_3Cl. Dieselbe Substanz scheint sich zu bilden bei dem Erhitzen von Chloräthylen mit überschüssigem Kalihydrat in zugeschmolzenen Röhren auf 125° (bei 130 bis 140° explodirten die Röhren regelmäfsig). — Versuche, umgekehrt in dem Aldehyd den Sauerstoff durch Chlor zu ersetzen, gaben folgende Resultate. Aldehyd wirkt auf Zinnchlorid heftig ein; es entsteht dabei Zinnchlorür aber kein Zinnoxyd.

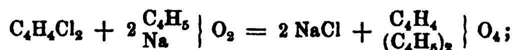
(1) Compt. rend. XLVI, 1165; N. Arch. ph. nat. III, 91; Ann. Ch. Pharm. CVII, 174; J. pr. Chem. LXXIV, 489; Chem. Centr. 1858, 535. — (2) Compt. rend. XLVII, 921; Instit. 1858, 419. — (3) Compt. rend. XLVII, 973; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 388. — (4) Ann. Ch. Pharm. CV, 321; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 317; J. pr. Chem. LXXIV, 186.

Als Aldehyd in kleinen Portionen zu Phosphorsuperchlorid, so lange letzteres noch überschüssig vorhanden war (es findet Wärmeentwicklung statt und die die Mischung enthaltende Retorte wurde kalt gehalten), gesetzt und dann erwärmt wurde, löste sich Alles zu homogener Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation allmälig schwärzte und eine kohlige Masse abschied, unter 100° eine Flüssigkeit, die auf Zusatz von Wasser einen öligen Körper ausschied, und über 100° Phosphoroxychlorid übergehen liefs. Der ölige Körper, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, ist eine wasserhelle, dem Chloroform ähnlich riechende und schmeckende, bei 60° siedende Flüssigkeit von 1,189 spec. Gew. bei 4°,3 und der Zusammensetzung $C_4H_4Cl_2$, also mit dem Chloräthylen isomer (1); er wird durch alkoholische Kalilösung in der Kälte fast gar nicht, beim Erwärmen unter Abscheidung von Chlorkalium nur schwierig zersetzt, und giebt, mit alkoholischer Kalilösung in eine Glasröhre eingeschmolzen auf 100° erhitzt, neben Chlorkalium eine schon bei der Wärme der Hand siedende, mit grüngesäumter Flamme brennende Chlorverbindung. Geuther vermuthet, dieser Körper $C_4H_4Cl_2$ möge der wahre Chloräther des Glycols sein, für welchen Wurtz (2) das Chloräthylen hielt. Er knüpft hieran noch Betrachtungen über die rationelle Constitution dieser und verwandter Verbindungen, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen. Aldehyd.

Wurtz und Frapolli (3) glaubten, dafs die eben besprochene, von ihnen als *Chloräthyliden* bezeichnete Verbindung $C_4H_4Cl_2$, welche Wurtz und Geuther durch die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aldehyd erhalten, die Umwandlung des letzteren in Acetal vermitteln

(1) Wurtz hatte, wie aus einer beiläufigen Angabe Friedel's (Jahresber. f. 1857, 270) zu ersehen, diesen Körper schon früher erhalten; er erinnert daran Ann. ch. phys. [3] LIV, 104. — (2) Jahresber. f. 1857, 458. — (3) Compt. rend. XLVII, 418; Instit. 1858, 303; Rép. chim. pure I, 101; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 223; Chem. Centr. 1858, 757.

Aldehyd. könne, sofern sich bei der Behandlung des Chloräthylidens mit Aether-Natron Acetal bilden könnte :



$$C_4H_4Cl_2 + 2\left.\begin{matrix}C_4H_5\\ Na\end{matrix}\right\} O_2 = 2\,NaCl + \left.\begin{matrix}C_4H_4\\ (C_4H_5)_2\end{matrix}\right\} O_4;$$

es entsteht indessen hierbei nicht Acetal, sondern als Hauptproduct das s. g. Chloraldehyden oder gechlorte Aethylen C_4H_3Cl. Aber das *Bromäthyliden* giebt bei der Einwirkung auf Aether-Natron Acetal. Das (schwierig darzustellende) Bromäthyliden bildet sich bei dem Zuleiten von Aldehyddämpfen zu kalt gehaltenem Phosphorsuperbromid; die entstehenden Producte, Phosphoroxybromid und Bromäthyliden, lassen sich nicht durch fractionirte Destillation von einander trennen, da letzteres sich dabei zersetzen würde, sondern man mufs das Phosphoroxybromid in dem Gemenge beider Producte durch Eintragen von Eis, welches in dem Mafse als es schmilzt erneuert wird, zersetzen; so erhält man das Bromäthyliden als eine gelbe schwere Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist und durch es schon bei geringer Temperaturerhöhung unter steter Entwickelung von Bromwasserstoffdämpfen zersetzt wird. Leichter, als nach vorgängiger Ueberführung in Bromäthyliden, läfst sich das Aldehyd in folgender Weise zu Acetal umwandeln. Das Aldehyd wird mit dem 2 fachen Volum wasserfreien Alkohols gemischt in einer Kältemischung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, wo sich zwei Schichten bilden, eine untere wässerige, mit Chlorwasserstoff gesättigte, und eine obere ätherartige, welche letztere eine zwischen dem Acetal und dem Chloräthyliden intermediäre Verbindung $C_8H_9ClO_2 = \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2\\ Cl\end{matrix}\right.$ (Acetal $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ C_4H_5\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\ O_2\end{matrix}$, worin C_4H_5, O_2 durch Cl ersetzt) ist, die sich entsprechend der Gleichung : $C_4H_4O_2 + C_4H_6O_2 + HCl = C_8H_9ClO_2 + 2\,HO$ bildet. Diese Verbindung giebt bei der Einwirkung auf Aether-Natron Chlornatrium und Acetal ($C_8H_9ClO_2 + C_4H_5NaO_2 = NaCl + C_{12}H_{14}O_4$), welches

letztere den Siedepunkt 104°, die Zusammensetzung und alle characteristischen Eigenschaften des Acetals ergab. Wurtz hebt noch hervor, dafs das Acetal mit dem Diäthylglycol (vgl. bei Glycol) isomer ist, und der Unterschied der Constitution beider wahrscheinlich darauf beruhe, dafs in ihnen, wie im Chloräthylen und Chloräthyliden, verschieden construirte Radicale C_4H_4 enthalten seien. Aldehyd.

Sättigt man, nach A. Lieben (1), reines, mit einer Kältemischung umgebenes Aldehyd mit trockenem salzs. Gas, so trennt sich die Flüssigkeit unter Volumvermehrung in zwei farblose Schichten, welche sogleich zu trennen sind, sofern sie beim Stehen wieder aufeinander einwirken. Die untere Schichte, dem Volum nach etwa $^1/_3$ der oberen betragend, ist gesättigte wässerige Salzsäure, welche von der oberen Flüssigkeit getrübt ist; letztere ist vollkommen klar, farblos und zeigt nach wiederholter Destillation über Chlorcalcium den Siedepunkt 116 bis 117°. Die Analyse führte zur Formel $C_8H_8Cl_2O_2$. Für diese Formel und eine Condensation auf vier Volume berechnet sich die Dampfdichte = 4,94; gefunden wurde dieselbe bei 173° = 5,08. Lieben nennt diesen Körper *Aethylidenoxychlorür;* als *Aethyliden* bezeichnet er die in dem Aldehyd oder einigen seiner Derivate enthaltene und mit dem Aethylen isomere Atomgruppe C_4H_4. Seine Bildung erklärt er nach der Gleichung: $2\,C_4H_4O_2 + 2\,HCl = \left.\begin{matrix}C_4H_4\,,\,Cl\\C_4H_4\,,\,Cl\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HO$. Das Aethylidenoxychlorür besitzt einen zugleich an Aldehyd und an Chlorwasserstoff erinnernden Geruch; es wirkt erst bei Einwirkung der Luft auf Lackmuspapier; sein spec. Gew. ist bei 12° = 1,1376. Erst beim Erwärmen löst es sich in Wasser unter Bildung von Salzsäure und Aldehyd. Phosphorsuperchlorid zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung, erhitzt man aber beide Körper in einer zuge-

(1) Compt. rend. XLVI, 662; Ann. Ch. Pharm. CVI, 336; J. pr. Chem. LXXIII, 465; Chem. Centr. 1858, 523.

Aldehyd. schmolzenen Röhre mehrere Stunden im Wasserbade, so tritt vollständige Auflösung ein; das gebildete Product ist indessen von dem gleichzeitig entstandenen Phosphoroxychlorid nicht zu trennen. Das Aethylidenoxychlorür ist isomer mit dem von d'Arcet durch Einwirkung von Chlor auf rohes ölbildendes Gas erhaltenen Chloratheral.

Geuther (1) hat eine Verbindung des Aldehyds mit wasserfreier Essigsäure dargestellt, die mit dem zweifach-essigs. Glycol isomer ist. Wird ein Gemische von reinem Aldehyd und wasserfreier Essigsäure, im Gewichtsverhältniſs $C_4H_4O_2$ zu $C_8H_6O_6$, in einer zugeschmolzenen Röhre im Oelbade etwa 12 Stunden lang auf 180° erhitzt und das Product dann destillirt, so geht nach dem unverbunden gebliebenen Aldehyd und Essigsäureanhydrid noch (vorzugsweise zwischen 160 und 170°) eine höher siedende Flüssigkeit über. Letztere, durch Waschen mit heiſsem Wasser und Entwässern mittelst Chlorcalcium gereinigt, siedet constant bei 168°,8, riecht zugleich zwiebel- und rauchartig, reagirt sauer (vielleicht in Folge geringer Zersetzung; bei öfterer Rectification scheint Zersetzung einzutreten), bräunt sich mit Kalihydrat erhitzt wie Aldehyd (ebenso mit Aetzbaryt bei Gegenwart von etwas Wasser) unter Bildung von essigs. Salz, reducirt aus salpeters. Silber nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak in der Wärme graues metallisches Silber, hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_8$. — Krystallisirbare Essigsäure mit Aldehyd ebenso behandelt liefert keine Verbindung. Das Aldehyd scheint sich auch mit wasserfreier Benzoësäure und Bernsteinsäure zu vereinigen. Durch Erhitzen von Oenanthol mit wasserfreier Essigsäure auf 260° wurde keine Verbindung derselben erhalten. Benzoylwasserstoff verbindet sich aber bei 230° mit wasserfreier Essigsäure zu einem in warmem Wasser unlöslichen dünnen

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 249; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 620; Chem. Gaz. 1858, 305; Ann. ch. phys. [3] LIV, 281.

Oel, welches nach Geuther wahrscheinlich mit der von C. Wicke (1) als essigs. Benzoläther betrachteten Substanz identisch ist. Aldehyd.

M. Simpson (2) erhitzte ein Gemenge von Chloracetyl und Aldehyd in äquivalenten Verhältnissen während 3 Stunden in einem zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad. Es entsteht hierbei nicht, wie Simpson voraussetzte, Crotonsäure (nach der Gleichung : $C_4H_4O_2 + C_4H_3O_2Cl = C_8H_6O_4 + HCl$), sondern die schon von Wurtz (3) bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd erhaltene, bei 120 bis 124° siedende Verbindung $C_8H_7O_4Cl$. Sie entsteht einfach durch Vereinigung beider Körper, ohne Bildung von Salzsäure. Sie wird sehr langsam von kaltem, rasch von heifsem Wasser zersetzt. In verdünntem Kali löst sie sich, unter Entwickelung von Aldehyd, zu Chlorkalium und essigs. Kali. Feuchtes Silberoxyd bewirkt dieselbe Umsetzung.

A. Kekulé (4) hat gefunden, dafs das von Städeler (5) als Zersetzungsproduct des Chlorals durch Schwefelsäure beschriebene Chloralid in reichlichster Menge erhalten wird, wenn man einmal über Schwefelsäure destillirtes Chloral mit etwa dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure erwärmt, bis unter den gasförmigen Zersetzungsproducten (Salzsäure und Kohlenoxyd) schweflige Säure auftritt. Beim Erkalten erstarrt dann die auf der Schwefelsäure schwimmende Oelschichte zu Krystallen, welche mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt das reine Chloralid darstellen, dessen von Städeler angegebene Eigenschaften und Zusammensetzung, $C_{10}H_2Cl_6O_6$, von Kekulé bestätigt werden. Die Bildung des Chloralids erklärt Letzterer nach der Gleichung : $3\,C_4HCl_3O_2 + H_2O_2 = C_{10}H_2Cl_6O_6 + 3\,HCl$ Chloralid.

(1) Jahresber. f. 1857, 469. — (2) Compt. rend. XLVII, 874; Instit. 1858, 399; Ann. Ch. Pharm. CIX, 156; Chem. Centr. 1859, 9. — (3) Jahresber. f. 1857, 345. — (4) Ann. Ch. Pharm. CV, 293; J. pr. Chem. LXXIV, 192. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXI, 101.

$+ C_2O_2$. — Nach einer Mittheilung von Städeler (1) entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chloral zuerst unlösliches Chloral (die dreiatomige Modification), und dieses zerfällt in Chloralid und Chloroform, oder statt dessen in Kohlenchlorür und Chlorwasserstoff, nach der Gleichung : $3\,C_4HCl_3O_2 = HCl + C_2Cl_2 + C_{10}H_2Cl_6O_6$. Die von Kekulé beobachtete Entwickelung von Kohlenoxyd bei der Darstellung des Chloralids sei secundär von einer Zerlegung des Chlorals in dieses Gas und in Chloroform oder dessen Zersetzungsproducte abzuleiten.

Butteressigsäure.

J. Nicklès (2) hat gefunden, dafs die früher von ihm untersuchte und Butteressigsäure genannte Säure (3) sich unmittelbar aus ihren Bestandtheilen zusammensetzen lasse. Versetzt man verdünnte Schwefelsäure nach und nach mit einer wässerigen, ein essigs. und ein butters. Salz zu gleichen Aequivalenten enthaltenden Auflösung, so verbinden sich die abgeschiedenen Säuren. Aus dem Product, der Butteressigsäure, erhält man durch Neutralisiren mit Baryt rhomboïdale Prismen von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des propions. Baryts, $C_6H_5O_3, BaO + HO$. Das Kalksalz hat ebenfalls die Zusammensetzung des propions. Kalks; es krystallisirt aber in efflorescirenden regelmäfsigen Octaëdern. Die Säure spaltet sich leicht in ihre Bestandtheile, so schon bei Zersetzung ihres Barytsalzes mit schwefels. Kupferoxyd.

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 253; Chem. Centr. 1858, 619. Städeler erwähnt noch vorläufig, dafs das Chloral nach einer Untersuchung von Kyburg sich dem Acetylaldehyd ganz ähnlich verhalte. Es bilde mit Ammoniak eine Silber reducirende Verbindung und aus dieser scheide Schwefelwasserstoff einen, wahrscheinlich dem Thialdin verwandten schwefelhaltigen Körper ab. Aus der wässerigen Lösung des Chlorals werde durch Schwefelwasserstoff eine dem Acetylmercaptan vergleichbare Verbindung gefällt; das Chloral bilde mit zweifach-schwefligs. Natron und -Ammoniak krystallinische Verbindungen, und mit Blausäure und Salzsäure entstehe eine der Milchsäure ähnliche Säure. — (2) J. pharm. [3] XXXIII, 351. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 551; f. 1855, 507.

Nach Friedel (1) bilden sich bei der trockenen Destillation des Salzes einer fetten Säure $C_nH_nO_4$ aufser dem eigentlichen Aceton $\frac{C_nH_{n-1}O_2}{C_{n-2}H_{n-1}}$ und dem Aldehyd $\frac{C_nH_{n-1}O_2}{H}$ auch s. g. gemischte Acetone, welche ein niedrigeres Alkoholradical in sich enthalten (2). Die bei der trockenen Destillation des butters. Kalks übergegangene Flüssigkeit liefs sich durch oft wiederholte fractionirte Destillation zerlegen in gegen 145° siedendes Butyron $\frac{C_8H_7O_2}{C_6H_7}$, gegen 128° siedendes *Aethyl-Butyral* (*Butyryl-Aethylür*) $\frac{C_8H_7O_2}{C_4H_5}$ (dieses wurde in einer der des Butyrons fast gleichkommenden Menge erhalten, ist eine farblose, beifsend schmeckende, dem Butyron ähnlich aromatisch riechende Flüssigkeit, ergab das spec. Gew. 0,833 bei 0° und die Dampfdichte 3,58), gegen 111° siedendes *Methyl-Butyral* (*Butyryl-Methylür*) $\frac{C_8H_7O_2}{C_2H_3}$ (dieses wurde in viel geringerer Menge erhalten, ergab das spec. Gew. 0,827 bei 0° und die Dampfdichte 3,13) und bei 95° ins Sieden kommendes Butyral $\frac{C_8H_7O_2}{H}$ (dieses wurde nur in sehr geringer Menge erhalten). Buttersäure.

Unabhängig hiervon untersuchte auch Limpricht (3), welche Producte neben Butyron und Butyral in der bei der trockenen Destillation des butters. Kalks übergehenden

(1) Compt. rend. XLVII, 552; Instit. 1858, 334; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CVIII, 122; Chem. Centr. 1858, 878. — (2) Vgl. über solche s. g. gemischte Acetone Jahresber. f. 1857, 269 f. Ueber die Bildung eines solchen Acetons bei der Destillation von ricinöls. Natron vgl. daselbst 361. — (3) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 183; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 377; Rép. chim. pure I, 181; aus d. Nachrichten v. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, Sitzung vom 8. October 1858, (zusammen mit andern, theilweise erst im folgenden Jahresberichte zu besprechenden Untersuchungen über Acetone) in Instit. 1859, 29. Limpricht hebt hervor, wie sowohl die Auffassung der oben beschriebenen Verbindungen in der durch die oben genommenen Formeln angedeuteten Weise, wie die, dafs sie substituirtes Butyron seien, Schwierigkeiten hat.

Buttersäure. Flüssigkeit enthalten sind, und fand darunter noch höhere Acetone als das Butyron. Als jene Flüssigkeit zur möglichsten Abscheidung des Butyrals und Butyrons mit saurem schwefligs. Alkali behandelt wurde, blieb ein gelbes, nicht unangenehm ätherisch riechendes Oel ungelöst, aus welchem durch oft wiederholte fractionirte Destillation Butyron, bei 180° siedendes *Methyl-Oenanthol* $\frac{C_{14}H_{13}O_2}{C_2H_3}$ (Limpricht nennt es *Methyl-Butyron;* es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit; es ergab das spec. Gew. 0,827 bei 16°; Natrium löst sich darin bei gelindem Erwärmen unter heftiger Wasserstoffentwicklung zu einer beim Erkalten festwerdenden Masse; bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure bildet sich Oenanthylsäure, aber die gleichzeitige Bildung einer anderen Säure liefs sich nicht mit Sicherheit entscheiden) und bei 222° siedendes *Butyl-Oenanthol (Butyl - Butyron)* $\frac{C_{14}H_{13}O_2}{C_8H_9}$ (es ist eine schwachgelbliche Flüssigkeit, der vorigen Verbindung ähnlich aber schwächer riechend, ergab bei 20° das spec. Gew. 0,828, erstarrte bei + 12° zu farblosen grofsen Blättern, ist wie die vorhergehende Verbindung nicht in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether löslich, scheint bei der Einwirkung von Salpetersäure Oenanthylsäure und Buttersäure zu bilden) erhalten wurden; vielleicht waren auch noch andere, zwischen 144 und 222° siedende Verbindungen darin enthalten.

Valeriansäure. Valeral u. Valeraldehyd. C. Ebersbach hat nachgewiesen (1), dafs das als *Valeral* bezeichnete Product der trockenen Destillation von valerians. Kalk mit 1/6 Kalkhydrat (nach der Trennung vom Valeron durch Schütteln des unter 120° siedenden Antheils mit saurem schwefligs. Natron und Abscheidung aus der gebildeten Doppelverbindung $C_{10}H_9NaS_2O_6 + 3HO$) dieselben Eigenschaften besitzt, wie das aus Fuselöl darge-

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 262; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 206; Chem. Centr. 1858, 564.

stellte Valeraldehyd. Die Ammoniakverbindung läfst sich nach Ebersbach leicht darstellen, wenn man das Aldehyd mit etwa dem 1000fachen Vol. Wasser und dann mit etwas Ammoniak vermischt, wo sogleich milchige Trübung und nach einigen Stunden Bildung von Krystallen eintritt. Den einzigen Unterschied zwischen Valeral und Valeraldehyd findet Ebersbach in dem Siedepunkt beider. Während letzteres constant bei 97° siedet, zeigte das Valeral auch bei wiederholter Destillation einen zwischen 100 und 110° schwankenden Siedepunkt, was möglicherweise von nicht völliger Reinheit (einem Valerongehalt) desselben abhing. Die Verbindung des Valeraldehyds mit saurem schwefligs. Ammoniak ist so leicht löslich, dafs sich beim Vermischen beider in concentrirter Lösung keine Krystalle bilden; destillirt man aber das Gemisch, so erstarrt das der Verdunstung überlassene Destillat nach einigen Wochen zu einem Brei von glänzenden Krystallblättchen, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_9(NH_4)S_2O_6$ haben. — Erhitzt man Valeraldehyd mit mehr als der äquivalenten Menge Phosphorsuperchlorid (bei äquivalenten Mengen tritt Schwärzung ein), so scheidet Wasser aus dem Rückstand ein schweres, bei etwa 130° siedendes Oel ab, welches der Analyse zufolge die Formel $C_{10}H_{10}Cl_2$ hat. Diese Verbindung ist wasserhell, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, riecht schwach ätherisch und hat das spec. Gew. 1,05 bei 24°; sie ist mit dem Chloramylen wohl nur isomer, mit dem Chloräthyliden (vgl. S. 289) homolog. — Durch Behandlung von Valeraldehyd mit Natrium, zuletzt in der Wärme, erhält man unter Wasserstoffentwickelung eine gallertartige, gelbgefärbte Masse, welche nur schwierig zu krystallisiren scheint. Mit Jodäthyl 16 Stunden lang auf 120° erhitzt liefert diese Natriumverbindung neben viel Jodnatrium nach dem Waschen mit Wasser, Erhitzen im Wasserbad und Destillation einen bei etwa 200° siedenden Körper, dessen Analyse zur Formel $C_{18}H_{18}O_2 = C_{10}H_8(C_4H_5)_2O_2$ führte.

Valeral u. Valeraldehyd.

Valeron.

Das bei der Destillation von valerians. Kalk (neben Valeraldehyd) in geringer Menge entstehende Valeron, $C_{18}H_{18}O_2$, hat nach Ebersbach einen Siedepunkt, welcher zwischen 164 und 166° liegt. Aus den Siedepunkten des Acetons (56°), Propions (100°) und Butyrons (144°) würde er sich zu 188° berechnen. Das Valeron verbindet sich nicht mit saurem schwefligs. Natron, worauf seine Trennung von dem Valeraldehyd beruht. Es ist eine klare, farblose, an der Luft unveränderliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Es ist leichter als Wasser, nicht damit mischbar, löslich in Weingeist und Aether und erst in der Wärme durch Natrium oder Phosphorsuperchlorid veränderlich. Ebersbach erwähnt noch, dafs auch die gefundenen Siedepunkte des Caprons $C_{22}H_{22}O_4$ (165°) und Caprylons $C_{30}H_{30}O_2$ (178°) von den berechneten bedeutend abweichen.

Oenanthylsäure. Oenanthylaceton.

Uslar und Seekamp (1) haben darauf aufmerksam gemacht, dafs, während die Siedepunkte der niedrigeren Glieder in der Reihe der Acetone (Aceton der Essigsäure $C_6H_6O_2$ 56°, Propion $C_{10}H_{10}O_2$ 100°, Butyron $C_{14}H_{14}O_2$ 144°) eine constante Siedepunktsdifferenz 22° für den Mehrgehalt an C_2H_2 zeigen, die bisherigen Angaben für mehrere höhere Glieder dieser Reihe mit dieser Regelmäfsigkeit nicht übereinstimmen und dafs wahrscheinlich hier Siedepunkte an Substanzen bestimmt wurden, die mit niedriger siedenden Körpern verunreinigt waren; sie rechnen hierher Ebersbach's Angabe (2) für den Siedepunkt des Valerons $C_{18}H_{18}O_2$ zu 164 bis 166°, Brazier u. Gossleth's (3) Angabe 165° für Capron $C_{22}H_{22}O_2$, Guckelberger's (4) Angabe 178° für Caprylon $C_{30}H_{30}O_2$. Sie selbst untersuchten das Aceton der Oenanthylsäure. Zur Darstellung der letzteren destil-

(1) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 179; im Ausz. Rép. chim. pure I, 183; Instit. 1859, 29. — (2) Vgl. oben auf dieser Seite. — (3) Jahresber. f. 1850, 399. — (4) Jahresber. f. 1849, 340.

lirten sie mit $^1/_{10}$ Sand gemischtes (um das Schäumen und Uebersteigen zu verhüten) Ricinusöl, rectificirten das übergegangene unreine Oenanthol, schüttelten den unter 200° siedenden Theil des Rectificats mit saurem schwefligs. Natron, zersetzten die nach 24 Stunden abgeschiedene und abgeprefste Verbindung durch Destillation mit Sodalösung, und verwandelten das übergegangene Oenanthol durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Oenanthylsäure. Das Kalksalz dieser Säure, in kleinen Portionen destillirt, gab ein Destillat, aus welchem durch fractionirte Rectificationen das *Oenanthylaceton* abgeschieden wurde. Letzteres, durch Umkrystallisiren aus Weingeist und mehrmalige Destillation gereinigt, bildet farblose grofse Blätter $C_{26}H_{26}O_2$, schmilzt bei 30°, erstarrt bei 29°,5, ergab bei 30° das spec. Gew. 0,825 und den constanten Siedepunkt 264° (letzterer berechnet sich nach obiger Regel aus dem des Essigsäure-Acetons zu 56 + 10 . 22 = 276°). Neben dem Oenanthylaceton bilden sich bei der Destillation des önanthyls. Kalks noch andere Producte; die Zusammensetzung solcher zwischen 210 und 240° übergehender Portionen lag etwa zwischen $C_{22}H_{22}O_2$ und $C_{24}H_{24}O_2$.

Oenanthol-schweflige Säure.

Mendelejef (1) betrachtet die von Bertagnini (2) entdeckten, bei Einwirkung zweifach-schwefligs. Alkalien auf Aldehyde sich bildenden Verbindungen als die Alkalisalze besonderer, von ihm als *aldehyd-schweflige Säuren* bezeichneter Säuren, die zu den Aldehyden in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Aethersäuren zu den Alkoholen. Die Darstellung einer solchen Säure im freien Zustande gelang für die önantholschweflige Säure. Die Lösung der aus zweifach-schwefligs. Natron und Oenanthol entstehenden, als önantholschwefligs. Natron $C_{14}H_{13}NaS_2O_6 + 4HO$ betrachteten Verbindung giebt mit Chlorbaryum, wie schon

(1) Petersb. Acad. Bull. XVII, 350; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CX, 241; Chem. Centr. 1859, 165. — (2) Jahresber. f. 1852, 615.

Oenanthol-schweflige Säure.

Bertagnini beobachtete, einen weifsen Niederschlag; aus verdünnten Lösungen scheidet sich dieser in glänzenden krystallinischen Schuppen, aus concentrirten als amorphe Masse aus; er ist $C_{14}H_{13}BaS_2O_6$. Wird diese Barytverbindung mit einer äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure übergossen einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so wird sie theilweise zersetzt und freie önantholschweflige Säure geht in Lösung, kenntlich daran dafs sie mit concentrirten Lösungen von Chlornatrium, kohlens. oder schwefels. Natron das krystallinische, in Wasser, Weingeist und namentlich in Salzlösungen schwer lösliche Natronsalz bildet. Die önantholschweflige Säure — welche reiner erhalten wird durch Zuleiten von schwefliger Säure zu mit Wasser in Berührung befindlichem Oenanthol, wo sie sich in dem Wasser löst — verdrängt nämlich aufser der Kohlensäure auch die Salzsäure und die Schwefelsäure aus ihren Natronsalzen (schwieriger aus den Kali- und Ammoniaksalzen, da die entsprechenden önantholschwefligs. Salze weniger leicht krystallisiren); sie löst Zinkoxyd- und Kupferoxydhydrat; sie (wie auch die Lösungen ihrer Salze) giebt Niederschläge mit Baryt-, Bleioxyd-, Kalk- und Strontiansalzen. Die önantholschweflige Säure zersetzt sich bei dem Erwärmen ihrer Lösung oder dem Concentriren derselben im leeren Raume zu Oenanthol und schwefliger Säure. Mendelejef theilt noch mit, dafs er auch die bei Verbindung des Benzoylwasserstoffs mit sauren schwefligs. Alkalien sich bildende Säure erhalten hat.

Laurostearinsäure : Laurostearin.

Bolley (1) fand, dafs sich aus dem grünen Fett der Lorbeeren leicht ganz weifses Laurostearin erhalten lasse, wenn man dasselbe auf weifsen, mit Glasscheiben bedeckten Porcellantellern einige Zeit in dünnen Schichten dem Sonnenlicht aussetzt. In der durch die Sonnenwärme geschmolzenen Fettmasse scheidet sich eine braune feste, durch Fil-

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 229; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 448.

triren leicht zu trennende Substanz aus; durch Lösen des abfiltrirten Fetts in Weingeist und Krystallisiren oder Fällen durch Wasser erhält man das Laurostearin rein.

Hanhart (1) hat einige Aether der Margarinsäure und der Stearinsäure in der Absicht dargestellt, ihre Schmelzpunkte unter einander zu vergleichen. Die dazu verwendete, bei 70° schmelzende Stearinsäure war aus Hammeltalg, die Margarinsäure aus Menschenfett bereitet. Letztere schmolz bei 60°. Die Aether wurden nach Berthelot's Verfahren durch tagelanges Erhitzen der Säure und des Alkohols in zugeschmolzenen Röhren auf 200° dargestellt. Das Product wird mit etwas Aether gemengt, zur Entfernung freier Säure mit gelöschtem Kalk digerirt und dann mit Aether ausgezogen. Den unverbundenen Alkohol entfernt man, wenn derselbe wenig flüchtig ist, durch Behandlung mit gewöhnlichem Alkohol, worin die Aether wenig löslich sind. Die Schmelzpunkte der von Hanhart dargestellten Aether sind : Margarin- u. Stearinsäure.

	der Margarinsäure	der Stearinsäure	Diff.
Methyläther	+ 27°,5	+ 38°	+ 10°,5
Aethyläther	22°	31°	+ 11°
Amyläther	14°	2°,5	+ 11°
Capryläther	8°,5	— 4°,5	— 13°
Säure	60°	+ 70°	+ 10°.

Hiernach zeigen die Aether der Stearinsäure einen um 10 bis 11° höheren Schmelzpunkt als die der Margarinsäure, wie die isolirten Säuren selbst. Bei dem eine Ausnahme machenden Capryläther ist diefs, nach Hanhart, vielleicht der nicht völligen Reinheit zuzuschreiben. Der Schmelzpunkt der mit derselben Säure, aber verschiedenen Alkoholen gebildeten Aether sinkt, aber nicht in regelmäfsigem Verhältnifs, mit der Zunahme des Aequivalents des Alkohols. Von dem margarins. Amyl, dessen Formel $C_{34}H_{33}(C_{10}H_{11})O_4$ durch die Analyse festgestellt wurde, wird noch angegeben, dafs es bei 11° erstarre.

(1) Compt. rend. XLVII, 230; Chem. Centr. 1858, 676.

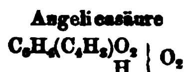
Säuren im Rumfuselöl.

Nach Versuchen von G. J. Mulder (1) enthält aus Surinam ihm zugekommenes Rumfuselöl einen unverseifbaren wachsartigen Körper, Palmitinsäure (durch Verseifung abgeschieden), Oenanthsäure und Oenanthäther. Letzterer wurde nur in wenigen Tropfen durch Destillation des rohen Fuselöls mit kohlens. Natron erhalten und an dem Geruch erkannt.

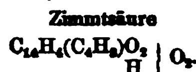
Mögliche Bildung der Säuren $C_nH_{n-2}O_4$.

H. Schiff (2) deutet darauf hin, dafs die Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{n-2}O_4$, deren Anfangsglied die Acrylsäure bildet und welche durch Schmelzen mit Kali unter Aufnahme von H_2O_2 und unter Wasserstoffentwicklung neben Essigsäure eine andere Säure aus der Reihe der fetten Säuren liefern, betrachtet werden können, als enthielten sie ein Säureradical, in welchem 1 At. Wasserstoff durch das Radical C_4H_3 ersetzt ist; z. B.

Angelicasäure



Zimmtsäure



Es wäre somit die Darstellung dieser Säuren, analog der der Zimmtsäure nach Bertagnini (3), durch Einwirkung von Chloracetyl auf Aldehyde zu erwarten.

Säuren des Crotonöls.

Th. Schlippe (4) hat unter Will's Leitung die Säuren des Crotonöls untersucht. Das Oel hierzu war von ihm selbst aus den Samen theils durch Pressen, theils durch Verdrängen mit 80procentigem Alkohol dargestellt. Von dem gewonnenen Oel zeigte die Portion, welche in Weingeist gelöst war, am stärksten die hautentzündende Wirkung. Durch Verseifung mit Natronlauge wurde eine braune Seife gewonnen, welche auf einer fast schwarzen Unterlauge schwamm. Die durch mehrmaliges Auflösen in Wasser

(1) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, II. deel, 1. stuk, Onderzoekingen 100. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVII, 285; im Ausz. Rép. chim. pure I, 108. — (3) Jahresber. f. 1856, 473. — (4) Ann. Ch. Pharm. CV, 1; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 571; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 275; Chem. Centr. 1858, 279; Ann. ch. phys. [3] LII, 496; J. pharm. [3] XXXIII, 314.

und Fällen mit Chlornatrium gereinigte Seife enthält fette Säuren, welche theils der Stearinsäurereihe, theils der Oelsäurereihe angehören. Zu ihrer Trennung wurde die mit etwas überschüssigem kohlens. Natron versetzte Auflösung der Natronseife mit Chlorcalcium gefällt, die ausgewaschene Kalkseife mit Aether erschöpft, der ungelöste Antheil mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen fetten Säuren durch fractionirte Fällung mit essigs. Magnesia und essigs. Baryt getrennt. Es gelang so, Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$ mit dem Schmelzpunkt 69°, Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ mit dem Schmelzpunkt 62°, und Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$ mit dem Schmelzpunkt 53°,8 zu isoliren. Aufserdem wurde die Anwesenheit von Laurinsäure, $C_{24}H_{24}O_4$, wahrscheinlich gemacht. — Die ätherische Lösung enthielt Kalksalze von Säuren der Oelsäurereihe, welche nicht von einander geschieden werden konnten. — Die oben erwähnte schwarze Unterlauge lieferte durch Destillation mit Weinsäure neben Angelicasäure, $C_{10}H_8O_4$, eine neue, mit dieser homologe Säure, welche Schlippe *Crotonsäure* nennt. Zu ihrer Isolirung wurde das Barytsalz mit einer concentrirten Lösung von Phosphorsäure zerlegt, wo die Crotonsäure sich als wasserhelles, mit Wasser leicht destillirendes und bei — 7° noch nicht erstarrendes Oel abschied. Die Säure ist löslich in Wasser und wird durch Salze wieder daraus abgeschieden. Das Kali- und Natronsalz ist zerfliefslich, das Barytsalz amorph; ihre Auflösungen geben mit Blei-, Quecksilber- und Silbersalzen weifse Niederschläge; Eisenoxydsalze werden braungelb, Kupferoxydsalze hellblau gefällt. Die Analyse des Silbersalzes führte zur Formel $C_8H_5AgO_4$, wonach also die Säure, $C_8H_6O_4$, zwischen der Acrylsäure, $C_6H_4O_4$, und der Angelicasäure, $C_{10}H_8O_4$, steht. Schlippe weist nach, dafs das Spaltungsproduct der Crotonsäure durch Kalihydrat lediglich aus Essigsäure besteht. Crotonsäure und Angelicasäure sind in dem Crotonöl als Glyceride enthalten; man erhält sie in gleicher Menge aus dem rohen Oele und aus dem durch weingeistiges Natron von Harz

Säuren des Crotonöls.

Säuren des Crotonöls. und freier Säure befreiten Oele. — Der wirksame Stoff des Crotonöls, das *Crotonol*, wird nach Schlippe auf folgende Weise erhalten. Man erwärmt Crotonöl mit so viel weingeistiger Natronlauge, dafs sich eine Milch bildet, fügt dann Wasser zu und trennt das oben aufschwimmende Oel durch ein nasses Filter. Das Filtrat wird mit Wasser und Salzsäure vermischt, der abgeschiedene ölartige Körper in weingeistiger Lösung mit Bleioxydhydrat bis zum Verschwinden der sauren Reaction versetzt und dann aus der Lösung durch Wasser (und etwas Natron) ein ölartiger Körper ausgefällt, der nach dem Waschen mit Wasser, Lösen in Aether und Verdunsten des letzteren das Crotonol darstellt. Es bildet eine farblose oder weingelbe, terpentinartige, nur schwach und eigenthümlich riechende Masse. Die Analyse gab Zahlen, welche der Formel $C_{18}H_{14}O_4$ oder einem Multiplum derselben entsprechen. Durch Kalilauge wird es in einen braunen harzigen Stoff verwandelt, der ohne alle Wirkung auf die Haut ist. Mit verdünnter Schwefelsäure destillirt liefert es ein moderartig riechendes, bald sich schwärzendes Oel. Von diesem Zersetzungsproduct des Crotonols leitet Schlippe den eigenthümlichen Geruch des nicht ranciden Oels ab, ein Geruch, der dem des Absuds von Senegawurzel sehr ähnlich ist. Das Crotonol ist der hautröthende, aber nicht der purgirend wirkende Stoff des Oels. Die letztere Eigenschaft kommt einem anderen Körper zu, welcher nicht aufgefunden wurde.

Oelsäure. A. C. Oudemans (1) hat die im Mohnöl enthaltene Oelsäure auf ihre Zusammensetzung untersucht. Er leitet aus seinen (mit der freien Säure, dem Kalk- und Barytsalz angestellten) Analysen für die nach demselben Verfahren dargestellte Säure, welches Schüler (2) zur Gewinnung der Leinölsäure befolgte, die Formel $C_{32}H_{28}O_4$ ab,

(1) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, II. deel, 2. stuk, Onderzoekingen 180. — (2) Jahresber. f. 1857, 358.

wie sie auch Schüler für die Leinölsäure aufstellt. Oudemans beschreibt die Mohnölsäure als ein hellgelbes, das Licht stark brechendes Oel, von unangenehmem aber nicht rancidem Geschmack. Die Säure ist dünnflüssiger als das Oel, woraus sie bereitet wurde, wird aber an der Luft nach und nach dicker, unter Sauerstoffaufnahme, aber ohne gleichzeitige Entwickelung von Kohlensäure. Sie löst sich leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol; mit Salpetersäure erwärmt verwandelt sie sich, ohne Elaïdinsäurebildung, in eine braunrothe klebrige Masse.

Zersetzungsproducte der Ricinölsäure.

G. Dachauer (1) widerspricht der Angabe von Städeler (2), dafs sich bei der Destillation von Ricinusöl mit Kali neben Methylönanthol Oenanthylalkohol bilde. Der entstehende Alkohol ist Caprylalkohol, der nach sorgfältiger Reinigung einen Siedepunkt von 178° zeigte und bei der Analyse mit der Formel $C_{16}H_{18}O_2$ übereinstimmende Zahlen gab. Durch Behandlung des zwischen 174 und 178° übergehenden Antheils des Destillationsproducts mit Phosphorsuperchlorid wurde ein zwischen 171 und 175° siedender Körper von der Formel des Chlorcapryls, $C_{16}H_{17}Cl$, dargestellt. Der durch saures schwefligs. Natron vom Methylönanthol befreite Alkohol löste Natrium in reichlicher Menge auf; die dicke bernsteingelbe Masse erwärmte sich mit Chloracetyl, unter Abscheidung von Chlornatrium, und das durch Wasser abgeschiedene Liquidum zeigte nach dem Entwässern und mehrmaliger Rectification den Siedepunkt 191 bis 192° und die Zusammensetzung des Essigsäure-Capryläthers, $C_{20}H_{20}O_4$.

Behandelt man nach Dachauer das durch Destillation von Ricinusöl mit Kali erhaltene und aus seiner Verbindung mit saurem schwefligs. Natron abgeschiedene Methylönanthol mit Phosphorsuperchlorid, so scheidet sich

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 269; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 248; Chem. Centr. 1858, 554. — (2) Jahresber. f. 1857, 359.

beim Vermischen des Destillats mit Wasser ein Oel ab, von dem der gröfsere Theil bei 190 bis 200° übergeht und dessen Chlorgehalt (38,9 pC.) der Formel $C_{16}H_{16}Cl_2$ entspricht. Die nämliche Verbindung erhält man, wenn in Wasser, auf welchem Caprylen, $C_{16}H_{16}$, schwimmt, kurze Zeit Chlorgas geleitet wird. Bei der Destillation des entwässerten Products geht zuerst unverändertes Caprylen, dann zwischen 190 und 200°, nach weiteren Destillationen zwischen 197 und 200°, die Verbindung $C_{16}H_{16}Cl_2$ über (mit 39,4 pC. Chlor).

Verhalten von Fetten und fetten Säuren zu phosphors. Natron.

W. Marcet (1) hat einige Versuche über das Verhalten von phosphors. Natron zu krystallisirbaren fetten Säuren und zu Fetten angestellt, in der Absicht, über die Metamorphosen Aufschlufs zu erhalten, welche die Fette im Darmcanal erleiden. Stearinsäure und Margarinsäure, in einer wässerigen Lösung von gewöhnlichem phosphors. Natron, 2 NaO, HO, PO_5, suspendirt und erwärmt, bilden sogleich eine Emulsion; beim Sieden verschwinden die Fettkügelchen vollkommen. Die in der Siedehitze bereitete Emulsion enthält stets eine gewisse Menge Seife; bei 35 bis 40° enthält die Emulsion nur sehr wenig davon. Mit neutralen Fetten bildet die wässerige Lösung des phosphors. Natrons auch in der Siedehitze keine Emulsion (2).

Einwirkung des Chlorschwefels auf fette Oele.

Nach Z. Roussin (3) erwärmt sich ein Gemenge von irgend einem vegetabilischen Oel mit $^1/_{10}$ Chlorschwefel auf 50 bis 60°, unter Entwickelung von etwas Salzsäure und unter Bildung einer durchsichtigen Masse von der Consistenz des Caoutchouks. In Wasser wird dieselbe undurchsichtig, weifs und nach einigen Tagen brüchig. Erhitzt man das

(1) N. Arch. ph. nat. I, 192. — (2) Aus mit obigen verwandten Versuchen über das Verhalten der Galle zu Fetten schliefst Marcet (Chem. Gaz. 1858, 356), dafs das Vorhandensein von Galle im Darmcanal mit der Verdauung von Fetten in nahem Zusammenhang zu stehen scheine. — (3) Compt. rend. XLVII, 877; Instit. 1858, 400; Chem. Centr. 1859, 16; Dingl. pol. J. CLI, 136.

Gemenge von Oel und $^1/_{10}$ Chlorschwefel vor dem Festwerden, so tritt bei etwa 60° eine heftige Entwickelung von Salzsäure ein und es bildet sich ein elastischer schwammähnlicher Körper. Beide werden durch Alkalien und verdünnte Säuren nicht angegriffen; sie sind in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Oelen unlöslich; über 150° schmelzen sie unter Entwickelung saurer Dämpfe zu einem braunen Liquidum. — Nach einer Mittheilung von Perra (1) über denselben Gegenstand entsteht aus Leinöl mit 25 pC. Chlorschwefel das härteste, und mit 15 bis 20 pC. Chlorschwefel ein weiches Product; mit 5 pC. findet Verdickung, aber nicht Erhärtung statt, und in diesem Zustand ist das Product noch löslich in allen Lösungsmitteln des Oels. Perra deutet auf verschiedene Verwerthungen der Eigenschaften dieser Substanz, welche indessen stets eine saure Reaction und einen unangenehmen Geruch besitzt. — J. Nicklès (2) erinnert daran, dafs er, wie auch Rochleder (3) schon 1849 beobachtet habe, dafs Chlorschwefel die Oele verdicke, und Gaumond habe vor 1853 aus der elastischen, weichen Substanz eine Anwendung zu Druckwalzen gemacht. Einwirkung des Chlorschwefels auf fette Oele.

Thielau (4) beschreibt den vergeblichen Versuch, aus den Samen des schwarzen Senfs Bussy's myrons. Kali darzustellen, dessen Existenz er mit Recht bezweifelt. Myronsäure.

J. Gulielmo (5) empfiehlt zur Darstellung der Harnsäure, den inneren weifsen Kern der Taubenexcremente mit dem doppelten Gewicht Holzasche und 30 Th. Wasser aufzukochen und in verdünnte Salzsäure zu filtriren, wo sich die Harnsäure sogleich weifs ausscheide. Man erhalte $^2/_3$ vom Gewicht der Excremente. Harnsäure.

(1) Compt. rend. XLVII, 878; Instit. 1858, 400; Dingl. pol. J. CLI, 138. — (2) Compt. rend. XLVII, 972; Instit. 1858, 406. — (3) Dingl. pol. J. CXI, 159. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 161. — (5) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 92.

Harnsäure. Hlasiwetz (1) spricht sich jetzt ebenfalls dafür aus, dafs das von ihm für mykomelins., von Wöhler für harns. Ammoniak erklärte Zersetzungsproduct der Harnsäure durch Wasser (2) nichts anderes als harns. Ammoniak sei, welches nahezu dieselbe Zusammensetzung wie die Mykomelinsäure hat.

Alloxan. Ueber die Form der (triklinometrischen) Krystalle des Alloxans sind, nach Messungen von Lang, von Grailich (3) Mittheilungen gemacht worden.

Wuth (4) hat einige Verbindungen des Alloxans mit sauren schwefligs. Alkalien dargestellt. Sie schiefsen in grofsen, schön ausgebildeten Krystallen an, wenn man das gepulverte Alloxan in die concentrirte Lösung des sauren schwefligs. Alkalis unter gelindem Erwärmen so lange einträgt, als es sich noch löst, und die Flüssigkeit filtrirt. Die Kaliverbindung, $C_8H_3KN_2S_2O_{14} + 2HO$, ist ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser löslich, reagirt schwach sauer und verliert bei 100° das Krystallwasser. Die Natronverbindung, $C_8H_3NaN_2S_2O_{14} + 3HO$, und die Ammoniakverbindung, $C_8H_3(NH_4)N_2S_2O_{14} + 2HO$, sind löslicher in Wasser. Sie entwickeln auf Zusatz einer Säure schweflige Säure, durch Chlorbaryum oder salpeters. Silber werden daraus nur schwefligs. Salze gefällt. Verdunstet man eine Lösung von Alloxan in schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur, so krystallisirt unverändertes Alloxan, in der Wärme aber Alloxantin heraus. Das Alloxantin scheint mit sauren schwefligs. Alkalien sich nicht zu verbinden. Aus einer heifs gesättigten, mit saurem schwefligs. Ammoniak vermischten Alloxantinlösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle von dialurs. Ammoniak, $C_8H_3(NH_4)N_2O_8$, ab.

Von der Vorstellung ausgehend, dafs die Harnsäure, $C_8O_6N_2H_2, CyNH_2$, als Alloxan, $C_8O_6N_2H_2, O_2$, betrachtet

(1) Ann. Ch. Pharm. CVII, 250. — (2) Jahresber. f. 1857, 363. — (3) Wien. Acad. Ber. XXVII, 180. — (4) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 41 im Ausz. Chem. Centr. 1859, 108; J. pr. Chem. LXXV, 481.

Alloxan.

werden könne, in welchem O_2 durch $CyNH_2$ ersetzt sei, versuchten A. Rösing und L. Schischkoff (1), Harnsäure durch Einwirkung von Cyanammonium auf Alloxan darzustellen. Der Versuch entsprach indessen dieser Erwartung nicht. Bei allmäligem Zusatz einer Lösung von Alloxan zu einer Lösung von Cyanammonium entsteht fast augenblicklich ein weifser Niederschlag, der unter dem Mikroscope betrachtet aus sehr kleinen verfilzten Krystallen besteht. In kaltem Wasser ist dieser Niederschlag unlöslich; von siedendem Wasser wird er fast vollständig zersetzt, indem aus der Flüssigkeit nur sehr wenig eines seideglänzenden Pulvers herauskrystallisirt. In Kali und in Ammoniak ist der Niederschlag leicht löslich, aber nicht mehr daraus abscheidbar. Mit Kalkhydrat entwickelt er Ammoniak. Seine Analyse entsprach der Formel $C_{30}H_{26}N_{14}O_{30}$. Rösing und Schischkoff nennen ihn *Oxalan*. Beim Kochen mit Aetzkali, so lange sich Ammoniak entwickelt, entsteht oxals. Salz, dessen Kohlenstoffgehalt $^2/_3$ von dem Kohlenstoff der Verbindung beträgt. Alloxan liefert unter diesen Umständen keine Oxalsäure. In concentrirter Schwefelsäure ist das Oxalan vollständig löslich. Wasser fällt aus dieser Lösung einen seideglänzenden, der Harnsäure ähnlichen Körper, der aus viel heifsem Wasser krystallisirbar ist. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{22}H_{18}N_{12}O_{26}$. Rösing und Schischkoff schliefsen hieraus, dafs in dem Oxalan höchstens 2 Aeq. Stickstoff als Ammoniak, der Rest wahrscheinlich als Amid enthalten sei. Beim Kochen mit Kali gehen 16 Aeq. Kohlenstoff von den 22, welche in der Verbindung enthalten sind, in Oxalsäure über. Aus der verdünnten Schwefelsäure, aus welcher die vorstehende Verbindung gewonnen wurde, scheiden sich nach einiger Zeit grofse farblose Prismen ab, jedoch nur in verhältnifs-

(1) Compt. rend. XLVI, 104; Instit. 1858, 20; Ann. Ch. Pharm. CVI, 255; J. pr. Chem. LXXV, 52; Chem. Centr. 1858, 344.

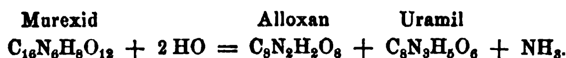
Alloxan. mäfsig geringer Menge. Für deren Zusammensetzung wurde die Formel $C_{16}H_{10}N_4O_{18}$ gefunden. — Bei langem Kochen mit viel Wasser löst sich das Oxalan auf; die Lösung hinterläfst beim Verdampfen eine sauer reagirende krystallinische Masse, bei deren Umkrystallisiren aus heifsem Wasser nur oxalurs. Ammoniak anschiefst, während die Mutterlauge neutrales und saures oxals. Ammoniak enthält.

Liebig (1) theilt mit, dafs die (von ihm schon früher beobachtete) Bildung des von Schischkoff und Rösing Oxalan genannten Körpers als Mittel benutzt werden könne, um Alloxan in thierischen Flüssigkeiten zu entdecken. Versetzt man eine auch nur wenig Alloxan enthaltende Flüssigkeit mit etwas Blausäure und dann mit Ammoniak, so entsteht sogleich oder nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag. Die von Mayer, Thiel und Rood mit diesem Niederschlag angestellten Analysen stimmen bezüglich des Stickstoffgehaltes nicht ganz mit der obigen Formel des Oxalans; sie sprechen dafür, dafs dasselbe auf 2 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Stickstoff enthalte.

Murexid. Fr. Beilstein (2) hat Untersuchungen über das Murexid angestellt, über dessen Zusammensetzung sich widersprechende Angaben vorliegen. Nach Liebig und Wöhler (3) hat dasselbe die Formel $C_{12}H_6N_5O_8$ und gehört zu den amidartigen Körpern; nach Fritzsche (4) ist es purpurs. Ammoniak, $C_{16}N_5H_4O_{10}$, NH_4O; nach L. Gmelin (5) dasselbe Salz, aber von der Formel $C_{16}N_6H_6O_{12}$. Die sicherste Methode zur Darstellung des Murexids ist nach Beilstein die mittelst Uramil mit Queecksilberoxyd; man nimmt auf 4 Th. des ersteren 3 Th. des Oxyds. Für das

(1) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 126; Chem. Centr. 1859, 88. — (2) Ueber das Murexid, Inauguraldissertation, Göttingen 1858; Ann. Ch. Pharm. CVII, 176; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 769; J. pr. Chem. LXXVI, 80; Ann. ch. phys. [3] LV, 120. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXVI, 241 u. XXXIII, 120. — (4) Petersb. Acad. Bull. V, 161. — (5) Handb. der Chemie, 4. Aufl., V, 320.

so bereitete Murexid findet er die Formel $C_{16}N_6H_8O_{12}$, wie L. Gmelin, welcher dieselbe aus der Bildung des Murexids durch Einwirkung von Ammoniak auf Alloxantin ableitete: $C_{16}H_4N_4O_{14} + 2NH_3 = C_{16}N_6H_8O_{12} + 2HO$. Die Entstehung des Murexids aus Uramil und Quecksilberoxyd erklärt sich durch die Gleichung: $2C_8N_3H_5O_6 + 2O = C_{16}N_6H_8O_{12} + 2HO$. Das Murexid enthält 2 Aeq. Krystallwasser, welche es theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig bei längerem Stehen über Schwefelsäure verliert. Es ist nach Beilstein ein Ammoniaksalz, aber nicht neutrales, sondern saures purpurs. Ammoniak. Bei der Zersetzung des Murexids durch Säuren zerfällt die zweibasische Purpursäure im Momente ihrer Abscheidung geradeauf in Uramil (identisch mit Murexan) und Alloxan, nach der Gleichung: Murexid.



Murexid, Alloxan, Uramil

$$\underset{\text{Murexid}}{C_{16}N_6H_8O_{12}} + 2HO = \underset{\text{Alloxan}}{C_8N_2H_2O_8} + \underset{\text{Uramil}}{C_8N_3H_5O_6} + NH_3.$$

Uebereinstimmend hiermit bildet sich bei der Einwirkung von Kali unter Ammoniakentwickelung neben Uramil alloxans. Kali. Auch Schwefelwasserstoff fällt aus einer Murexidlösung (36,7 pC.) Uramil und das nach dem Verdunsten des Schwefelwasserstoffs neutrale Filtrat enthält mit etwas Schwefelsäure verdampft neben Alloxan ein Ammoniaksalz. — Die Purpursäure bildet als eine zweibasische, der Thionursäure nahestehende Säure, neutrale und saure Salze, von welchen Beilstein die folgenden untersucht hat. — *Saures purpurs. Kali*, $C_{16}N_5H_4KO_{12}$, ist das schon von Fritzsche dargestellte und beschriebene Salz; es verliert bei 300° ein At. (2,95 pC.) Wasser. *Saures purpurs. Natron*, $C_{16}N_5H_4NaO_{12}$, ist roth, schwer löslich und bildet sich beim Kochen von Murexidlösung mit salpeters. Natron. *Saurer purpurs. Baryt*, $C_{16}N_5H_4BaO_{12}$, entsteht als dunkelgrüner Niederschlag beim Fällen einer Murexidlösung mit Chlorbaryum. Der durch überschüssiges Barytwasser gebildete Niederschlag ist reicher an Baryt, als die Formel des neutralen Salzes erfordert.

Murexid. Mit Chlorcalcium erzeugt sich in einer kochenden Murexidlösung ein dunkelgrüner krystallinischer Niederschlag, dessen Kalkgehalt (17,78 pC.) dem neutralen Salze entspricht. Das von Fritzsche aus einer schwach angesäuerten Murexidlösung mit salpeters. Silberoxyd ausgefällte Salz ist nach Beilstein *saures purpurs. Silberoxyd*, $C_{16}N_5H_4AgO_{12}$ (bei 100⁰); es enthält bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet 3 At. Wasser, welche bei 100⁰ entweichen. Das neutrale Salz, $C_{16}N_5H_3Ag_2O_{12}$, erhielt Beilstein als feines braunrothes Pulver durch Fällen einer kalt gesättigten Murexidlösung mit neutralem salpeters. Silberoxyd. Bei Anwendung einer ammoniakalischen Silberlösung erhält man einen dunkelvioletten Niederschlag, dessen Silbergehalt der Formel $C_6N_5H_3Ag_2O_{12} + 4AgO$ entspricht. Salpeters. Quecksilberoxydul erzeugt einen violetten, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag, auf dessen Bildung das Fixiren des Murexids in der Zeugdruckerei zu beruhen scheint. Sublimat giebt nur einen blafsrothen Niederschlag. Das mit Murexid gefärbte Zeug wird mit Sublimatlösung getränkt und dann in ein Bad von Oxalsäure und essigs. Natron getaucht, wodurch dasselbe einen violetten Ton erhält, in Folge der Bildung des Oxydulsalzes. Versetzt man eine Murexidlösung mit Sublimat, Oxalsäure und essigs. Natron, so entsteht nach einiger Zeit ebenfalls ein violetter Niederschlag. Platin- und Goldchlorid verändern die Farbe des Murexids in Gelb, ohne einen Niederschlag zu erzeugen. — Bezüglich des Murexans führt Beilstein noch an, dafs er sich von seiner Identität mit dem Uramil überzeugt habe; schon Gerhardt hat beide Körper als Dialuramid zusammengeworfen.

Amide; Aminsäuren; Nitrile. Bildung von Amiden.

Nach Versuchen von Kündig (1) verwandelt sich essigs. Ammoniak durch Destillation leicht in Acetamid. Die gröfste Menge, über 1/4 der angewendeten krystallisirbaren Essigsäure, wird erhalten, wenn man trockenes Ammoniak einige Stunden lang in die anfangs abgekühlte, später bis zum beginnenden Sieden erhitzte Essigsäure leitet und dann destillirt. Bei dieser Destillation entweicht anfangs viel Ammoniak, bei 160° geht ein saures, nicht krystallisirbares Destillat und über 160° viel Acetamid über, welches im Kühlrohr krystallisirt; was über 190° destillirt, ist nahezu reines Acetamid. Der Siedepunkt des Acetamids liegt nach Kündig's Bestimmung bei 222°; Dumas, Malaguti und Leblanc fanden 221° (2). — Durch Zusatz von Alkohol wird die Ausbeute an Acetamid nicht vermehrt.

Nach Petersen (3) schmilzt ein inniges Gemenge gleicher Aequivalente geschmolzenen essigs. Natrons und Chlorammoniums bei dem Erhitzen und bald geht eine dicke, ölige, im Retortenhals und der Vorlage krystallinisch erstarrende Flüssigkeit über, die, nach dem Abdunsten des Wassers rectificirt, reines Acetamid (4) ergab ($C_4H_3NaO_4 + NH_4Cl = C_4H_5NO_2 + 2HO + NaCl$). Noch leichter

(1) Ann. Ch. Pharm. CV, 277; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 320; J. pr. Chem. LXXIV, 128. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 586. — (3) Ann. Ch. Pharm. CVII, 331; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 830; J. pr. Chem. LXXVI, 124; Rép. chim. pure I, 142 (wo darauf aufmerksam gemacht wird, dafs das Sublimat aus einem Gemenge von essigs. Alkali und Chlorammonium früher für saures essigs. Ammoniak gehalten wurde (L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 629). — (4) Bei Versuchen mit dem aus Acetamid gewonnenen Acediamin (vgl. Jahresber. f. 1857, 342) fand Petersen, dafs das (durch Erhitzen des salzs. Acetamids in einem Strom trockenen Chlorwasserstoffgases sehr reichlich erhaltene) salzs. Acediamin bei Einwirkung von salpetrigs. Silber zu Essigsäure, Ammoniak und Stickgas zerfällt ($C_4H_6N_2, HCl + NAgO_4 = C_4H_3(NH_4)O_4 + 2N + AgCl$). Die Aethylirung des Acediamins liefs sich nicht bewirken; es wurden nur äthylirte Ammoniumbasen erhalten.

wird bei der Destillation gleicher Aequivalente benzoës. Natrons und Chlorammoniums Benzamid (1) erhalten, welches in den oberen Theil oder in den Hals der Retorte sublimirt, während eine wässerige, noch amidhaltige Flüssigkeit übergeht. Teträthyl- und Tetramethylammoniumjodür geben bei dem Erhitzen mit essigs. Natron keine Amide ($N(C_4H_5)_4J + C_4H_3NaO_4 = C_4H_3(C_4H_5)O_4 + N(C_4H_5)_3 + NaJ$).

Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Amide.

Bezüglich der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Amide lagen bisher vor die Angabe von Cahours (2), dafs Phosphorsuperchlorid und Butyramid Butyronitril, Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff bilden ($C_8H_9NO_2 + PCl_5 = C_8H_7N + PO_2Cl_3 + 2HCl$), und die von Gerhardt (3), dafs das Benzamid sich mit Phosphorsuperchlorid zersetze entsprechend der Gleichung $C_{14}H_7NO_2 + PCl_5 = C_{14}H_7NCl_2 + PO_2Cl_3$, die Verbindung $C_{14}H_7NCl_2$ sich zersetze zu $C_{14}H_6NCl + HCl$, und $C_{14}H_6NCl$ (Benzamidylchlorür) in der Hitze zu Benzonitril und Chlorwasserstoff ($C_{14}H_5N + HCl$) zerfalle. Ueber diesen Gegenstand haben nun unter Limpricht's Leitung W. Henke und R. Fittig Versuche angestellt, und auch Untersuchungen Gerhardt's, die durch den frühen Tod dieses Forschers unterbrochen und unvollendet geblieben waren, sind veröffentlicht worden.

Nach Henke (4) wirkt Phosphorsuperchlorid auf Acetamid (5) sehr heftig ein (zweckmäfsig wird defshalb letzteres

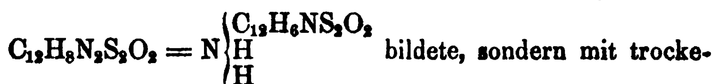
(1) J. Head (N. Jahrb. Pharm. XI, 1) erhielt auf diese Art kein Benzamid; es entwich Ammoniak, bildete sich aber kein Wasser; das Sublimat war Benzoësäure. Er vermuthet, dafs die Zersetzung entsprechend der Gleichung $C_{14}H_5NaO_4 + NH_4Cl = C_{14}H_6O_4 + NH_3 + NaCl$ vor sich gehe. — (2) Compt. rend. XXV, 325. — (3) Traité de chim. org. IV, 762. — (4) Ann. Ch. Pharm. CVI, 272; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 202; Chem. Centr. 1858, 566. — (5) Das Acetamid war durch mehrmonatliches Zusammenstellen von essigs. Aethyl mit Ammoniak, Eindampfen bei 100°, fractionirte Destillation des Rückstands dargestellt; den Siedepunkt desselben fand Henke bei 223°.

vorher mit dem gleichen Volum Sand gemengt); bei der Destillation des Products bleibt ein bedeutender kohliger Rückstand, während eine roth gefärbte, stechend riechende Flüssigkeit übergeht, die durch wiederholte Rectification gereinigt wurde. Sie ist eine Verbindung von Cyanmethyl (Acetonitril) mit Phosphorchlorür, C_4H_3N, PCl_3, im reinen Zustande farblos, dünnflüssig, entzündbar, stechend riechend und Augen und Respirationsorgane heftig angreifend, bei 72° siedend. In unvollkommen schliefsenden Gefäfsen aufbewahrt setzt diese Verbindung bald weifse Flocken ab und läfst sie dann bei der Rectification einen Rückstand, der in stärkerer Hitze Phosphorwasserstoff entwickelt; in Wasser sinkt sie unter, zersetzt sich jedoch alsbald mit gröfster Heftigkeit zu Cyanmethyl, Chlorwasserstoff und phosphoriger Säure. Die Bestimmung der Dampfdichte ergab 3,56 (bei 95°) bis 2,4 (bei 148°); für eine Condensation auf 8 Volume berechnet sich 3,1, und Henke hält es für wahrscheinlich, dafs C_4H_3N, PCl_3 sich in höherer Temperatur zu C_4H_3N und PCl_3 spaltet. — Butyramid giebt in entsprechender Weise mit Phosphorsuperchlorid eine bei 100° siedende Verbindung von Cyanpropyl mit Phosphorchlorür, C_8H_7N, PCl_3, eine farblose, das Licht stark brechende, sich gegen Wasser entsprechend wie die vorhergehende Verbindung verhaltende Flüssigkeit. — Auf Benzamid wirkt das Phosphorsuperchlorid sehr ruhig ein; bei der Destillation entweicht viel Chlorwasserstoff und das Destillat läfst sich leicht durch einige Destillationen zu Phosphoroxychlorid und Cyanphenyl (Benzonitril) zerlegen. Läfst man die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Benzamid bei möglichst niedriger, 100° noch lange nicht erreichender Temperatur vor sich gehen, so entsteht eine gleichförmige, dickflüssige, schon nach Cyanphenyl und Phosphoroxychlorid riechende Masse, die sich beim Vermischen mit Wasser unter Erhitzung zu Cyanphenyl, Phosphorsäure und Chlorwasserstoff zersetzt.

Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Amide.

Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Amide.

Bei Fittig's Versuchen (1) wurde durch gelindes Erwärmen von Sulfophenylamid (Sulfobenzolamid, $C_{12}H_7NS_2O_4$) mit dem zweifachen Gewichte Phosphorsuperchlorid eine klare ölige, beim Erkalten nicht erstarrende Flüssigkeit erhalten, die mit Wasser sich unter Erhitzung und Wiederbildung von Sulfophenylamid zersetzte. Bei der Destillation von Sulfophenylamid mit Phosphorsuperchlorid verkohlte ein grofser Theil der Mischung und ein dunkelgefärbtes, in Wasser sich nur theilweise lösendes Oel ging über (die Lösung schied beim Erkalten Sulfophenylamid aus); das in Wasser nicht lösliche Oel blieb auch bei Behandlung mit heifsem Wasser unzersetzt, gab aber mit Ammoniak Sulfophenylamid, enthielt also wohl Chlorsulfophenyl. Fittig vermuthete, das Sulfophenylamid werde durch Phosphorsuperchlorid den Säuren ähnlich zersetzt, unter Bildung einer flüchtigen Chlorverbindung $C_{12}H_6NS_2O_2$, Cl, die sich mit Wasser wieder zu Sulfophenylamid und Chlorwasserstoff ($C_{12}H_7NS_2O_4 + HCl$) zersetze. Diese Chlorverbindung durch Rectification zu reinigen, gelang indessen nicht; bei wiederholter Destillation zersetzte sie sich fast vollständig unter Abscheidung von Kohle. Dagegen, dafs jenes Oel eine solche Chlorverbindung sei, schien ihm zu sprechen, dafs dasselbe mit kohlens. Ammoniak nicht ein Amid



$C_{12}H_8N_2S_2O_2 = N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_6NS_2O_2\\H\\H\end{matrix}\right.$ bildete, sondern mit trockenem kohlens. Ammoniak unter heftiger Einwirkung eine feste Masse gab, die mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisirt Krystalle von Sulfophenylamid $C_{12}H_7NS_2O_4$ lieferte; auch wasserfreier Alkohol entzog dieser Masse Sulfophenylamid. — Sulfotoluolamid (in entsprechender Weise wie Sulfophenylamid dargestellt; es krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln oder Blättchen)

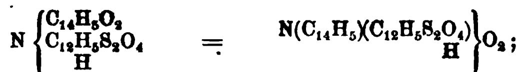
(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 277; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 510; Chem. Centr. 1858, 576.

wird von Phosphorsuperchlorid in der Wärme zu einem dicken Oel umgewandelt, das sich mit Wasser unter Wiederbildung des Amids zersetzt; bei der Destillation von Sulfotoluolamid mit Phosphorsuperchlorid ging eine Flüssigkeit über, die sich theils in Wasser löste (die Lösung lieferte wieder Krystalle von Sulfotoluolamid), theils darin unlöslich war. Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Amide.

Von Gerhardt's Untersuchungen sind folgende Resultate bekannt geworden (1). Phosphorsuperchlorid wirkt auf Benzoylsulfophenylamid (2) in der Kälte nicht ein, aber bei schwachem Erwärmen entwickelt sich Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid geht über; es bildet sich, wenn die Temperatur nicht über 150 bis 160° steigt, *Benzoylsulfophenylamidylchlorür* $N(C_{14}H_5)(C_{12}H_5S_2O_4)Cl$ (bei höherer Temperatur zersetzt sich dieses zu Cyanphenyl $C_{14}H_5N$ und Sulfophenylchlorür $C_{12}H_5S_2O_4Cl$); das in der Hitze flüssige Product wird dann bei dem Erkalten zähflüssig und krystallisirt bei längerem Stehen in einer Kältemischung zu schönen Tafeln. Diese Verbindung raucht an der Luft und brennt mit grüner Flamme, riecht stechend, wird durch Wasser zu Chlorwasserstoff und Benzoylsulfophenylamid zersetzt. Mit festem kohlens. Ammoniak zusammengerieben bildet sie, unter Entwickelung von Kohlensäure und gleichzeitiger Entstehung von Chlorammonium, eine in kaltem Wasser unlösliche Substanz, die aus siedendem Alkohol umkrystallisirt perlmutterglänzende Blättchen oder spitze rhombische Tafeln darstellt und das *Amid des Benzoylsulfophenylamidyls* $NHH[N(C_{14}H_5)(C_{12}H_5S_2O_4)]$ ist; in Ammoniak ist diese Substanz nur wenig löslich, die heifs bereitete Lösung giebt mit Salzsäure einen Niederschlag (Unterscheidung von Benzoylsulfophenylamid). Gerhardt giebt zur Erläuterung der Vorgänge, bei welchen sich diese Chlor- und diese Amidverbindung bilden, die Gleichungen :

(1) Ann. ch. phys. [3] LIII, 302; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 214. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 464 f.; f. 1856, 503.

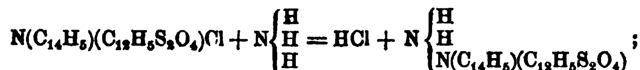
Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Amide.



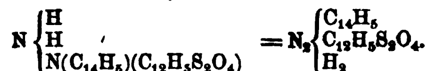
$$N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5S_2O_4\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}N(C_{14}H_5)(C_{12}H_5S_2O_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2;$$



$$\left.\begin{matrix}N(C_{14}H_5)(C_{12}H_5S_2O_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2 + PCl_5 = PO_2Cl_3 + HCl + N(C_{14}H_5)(C_{12}H_5S_2O_4)Cl;$$



$$N(C_{14}H_5)(C_{12}H_5S_2O_4)Cl + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = HCl + N\left\{\begin{matrix}H\\H\\N(C_{14}H_5)(C_{12}H_5S_2O_4)\end{matrix}\right.;$$



$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\N(C_{14}H_5)(C_{12}H_5S_2O_4)\end{matrix}\right. = N_2\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5\\C_{12}H_5S_2O_4.\\H_2\end{matrix}\right.$$

Er hebt hervor, wie diese Resultate und ebenso die sogleich noch mitzutheilenden ganz analogen, einen weiteren Beweis dafür abgeben, dafs die chemischen Formeln nur Beziehungen ausdrücken, und dieselbe Substanz, mit verschiedenen Formeln, bald auf den einen bald auf den anderen Typus bezogen werden könne. So lasse sich die eben besprochene Amidverbindung nach den in der letzten Gleichung enthaltenen zwei Formeln betrachten, in deren letzterer $C_{14}H_5$ als dreiatomiges Radical figurirt, und dann lasse sich auch die Benzoësäure als $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_4$ und das Benzonitril als $N\}C_{14}H_5$ betrachten; es seien die Amide ebensowohl auf den Typus Ammoniak (nach ihrer Bildungsweise und der Art, wie sie durch Alkalien zersetzt werden) als (wie es die zweite Formel der ersten der oben zusammengestellten Gleichungen andeutet) auf den Typus Wasser (nach der Art, wie Phosphorsuperchlorid auf sie einwirkt, u. a.) zu beziehen. In dem Benzoylsulfophenylamid läfst sich das vertretbare Aeq. Wasserstoff ersetzen durch Natrium; löst man jenes in heifser Lösung von kohlens. Natron (dabei entwickelt sich Kohlensäure), dampft zur Trockne ein, und zieht den Rückstand mit siedendem Alkohol aus, so krystallisirt aus dieser Lösung die Verbindung $C_{26}H_{10}NaNS_2O_6$ in Form dicker kugeliger undurchsichtiger Warzen; getrocknet sieht dieselbe aus wie Kreide; sie ist löslich in Wasser und Salzsäure fällt aus der Lösung Benzoylsulfophenylamid. Das Benzoylsulfophenylamid löst sich bei gelinder Erwärmung in rauchender Schwefelsäure; die Lösung erstarrt auf Zusatz einiger

Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Amide.

Tropfen Wasser zu einer Masse von Krystallblättchen, die sich aus Wasser umkrystallisiren lassen; dieselben sind eine Säure (1), deren Barytsalz löslich und nach Gerhardt's Vermuthung $C_{28}H_{10}BaNS_2O_8$ ist, womit übrigens die Bestimmung des Baryumgehalts (23,5 pC.) nicht in Einklang stand. — Phosphorsuperchlorid wirkt auf Benzanilid $N(C_{14}H_5O_2)(C_{12}H_5)H$ (zweckmäfsig werden 13 Th. des ersteren auf 12 Th. des letzteren genommen) in der Kälte nicht ein, aber bei schwachem Erwärmen tritt lebhafte Einwirkung ein, wobei Chlorwasserstoff sich entwickelt und Phosphoroxychlorid übergeht; was von letzterem in dem flüssig gewordenen Product noch enthalten ist, wird leicht beseitigt durch Zusatz eines Stückchens Phosphor, wo bei dem Erwärmen Phosphorchlorür PCl_3 leicht übergeht; so wird eine zähe, aus *Benzanilidylchlorür* $N(C_{14}H_5)(C_{12}H_5)Cl$ bestehende zähe Masse erhalten, welche die Flamme grün färbt, an der Luft raucht, in Wasser und in gewöhnlichem Weingeist sich unter Erhitzung und Bildung von Benzanilid zersetzt, in Aether sich ohne darauf einzuwirken löst, bei dem Erhitzen zu Benzonitril $NC_{14}H_5$ und Phenylchlorür $C_{12}H_5Cl$ zersetzt. Wird diese Chlorverbindung mit überschüssigem Anilin erhitzt, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und die Masse wird bald ganz fest, unter Bildung einer Verbindung $C_{38}H_{16}N_2$ $= N(C_{12}H_5)(N[C_{14}H_5][C_{12}H_5])H$ oder $N_2(C_{14}H_5)(C_{12}H_5)_2H$; wird im Gegentheile die Chlorverbindung im Ueberschusse angewendet, so tritt bei Behandlung der resultirenden dicken Masse mit siedendem wässerigem Kali der Geruch nach Phenol auf und in der alkalischen Lösung ist dann Salicylsäure enthalten ($C_{38}H_{16}N_2 + KO, HO + 8\ HO = 2\ NH_3 + 2\ C_{12}H_6O_2 + C_{14}H_5KO_6 + 2\ H$). Trockenes kohlens.

(1) Diese Säure wird als *acide benzoïlsulfophénylamique* bezeichnet; früher (Jahresber. f. 1856, 503) bezeichneten Gerhardt und Chiozza als *acide sulfophénylbenzoïlamique* (damals durch Benzoylsulfophenylaminsäure wiedergegeben) die bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Benzoylsulfophenylamid $C_{26}H_{11}NS_2O_6$ entstehende Säure $C_{26}H_{13}NS_2O_8$.

Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Amide.

Ammoniak wirkt mit Heftigkeit auf Benzanilidylchlorür ein; das feste Product giebt nach dem Waschen mit Wasser bei Behandlung mit siedendem Alkohol eine Lösung, aus welcher das *Amid des Benzanilidyls* in bräunlichgelben strahligen Warzen, die selbst durch siedende Kalilösung nur schwierig angegriffen werden, auskrystallisirt. — Auch das Sulfophenylamid wird durch Phosphorsuperchlorid in der Kälte nicht angegriffen; bei dem Erwärmen entwickelt sich Chlorwasserstoff und das Gemenge beginnt zu schmelzen; die Flüssigkeit erstarrt, nachdem durch längeres Erhitzen auf 150° das Phosphoroxychlorid aus ihr verflüchtigt ist, bei dem Erkalten zu grofsen Prismen, die sich in Wasser rasch zu Chlorwasserstoff und Sulfophenylamid zersetzen, 85 procentigen Weingeist unter heftigster Einwirkung zum Kochen bringen, auch auf wasserfreien Aether einwirken (die dabei entstehende Flüssigkeit hinterläfst bei dem Verdunsten einen öligen, nicht krystallisirenden Rückstand). Trockenes kohlens. Ammoniak wirkt auf diese Chlorverbindung, das *Sulfophenylamidylchlorür*, ein; das vorher schwach erwärmte Gemenge giebt bei Behandlung mit Wasser unter Kohlensäureentwickelung eine Lösung, aus welcher das Ammoniaksalz des *Amids des Sulfophenylamidyls* in glänzenden Blättchen krystallisirt. Aus der concentrirten ammoniakalischen Lösung wird dieses Amid, $C_{12}H_8N_2S_2O_2 = N_2\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5S_2O_2\\H_3\end{matrix}\right.$, durch Salzsäure als weifses krystallinisches Pulver gefällt, das aus Wasser umkrystallisirt perlmutterglänzende Blättchen bildet; die Lösung dieses Amids reagirt stark sauer und zersetzt die kohlens. Salze; es bildet mit Alkalien in Wasser leicht, mit Baryt und Silberoxyd in Wasser fast unlösliche Salze.

Aminsäuren einbasischer Säuren.

Im vorhergehenden Jahresber., S. 338 ff., wurden nach einer vorläufigen Mittheilung Untersuchungen von Cahours besprochen, aus welchen namentlich die Verbindbarkeit der Aminsäuren einbasischer Säuren mit Säuren hervorging; in welchen ferner hervorgehoben wurde, dafs das Glycocoll zur Essigsäure in derselben Beziehung steht, wie die Benz-

aminsäure zur Benzoësäure, und durch welche auch die Existenz einiger neuen, zur Cuminsäure und Anissäure in derselben Beziehung, wie die Hippursäure zur Benzoësäure, stehenden Säuren, und dafs die Benzaminsäure, wie das Glycocoll, sich mit Benzoësäure zu einer der Hippursäure vergleichbaren Säure vereinigen könne, angekündigt wurde. Eine spätere Mittheilung Cahours' (1) erörtert namentlich, dafs das Glycocoll in der That als die Aminsäure der Essigsäure zu betrachten ist. Er erinnert an die Bildung von Glycolsäure aus Monochloressigsäure bei Einwirkung von Kali (2) und an die von Glycocoll aus Monobromessigsäure bei Einwirkung von Ammoniak (3), und er theilt mit, dafs er selbst durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure Glycocoll erhalten ($C_4H_3ClO_4 + 2\,NH_3 = NH_4Cl + C_4H_5NO_4$). Er legt weiter dar, dafs die Benzaminsäure bei der Einwirkung alkalischer Basen in der Hitze Anilin, die der Benzaminsäure homologen Säuren unter diesen Umständen dem Anilin homologe Basen geben, wie das Glycocoll und die ihm homologen Substanzen unter denselben Umständen Basen $C_nH_{n+3}N$ (nach Limpricht und Schwanert's Versuchen (4) Alanin Aethylamin, Leucin Amylamin; nach Cahours Glycocoll Methylamin) geben. Er erinnert ferner daran, dafs das Glycocoll und seine Homologe bei der Einwirkung salpetriger Säure zu Glycolsäure, Milchsäure u. s. w. werden, die 2 O mehr enthalten als die Essigsäure, Propionsäure u. s. w., gerade so wie Benzaminsäure durch die Einwirkung salpetriger Säure zu Oxybenzoësäure (5) wird, welche 2 O mehr enthält als die Benzoësäure. Alles dies läfst das Glycocoll und die ihm homologen Körper als die Aminsäuren der Essigsäure und der damit homologen Säuren betrachten.

Aminsäuren einbasischer Säuren.

(1) Compt. rend. XLVI, 1044; Instit. 1858, 182; Ann. Ch. Pharm. CVII, 147; J. pr. Chem. LXXIV, 223. — (2) Jahresber. f. 1857, 349; ferner S. 286 dieses Berichtes. — (3) Vgl. S. 285 dieses Berichtes. — (4) Jahresber. f. 1857, 540. — (5) Jahresber. f. 1854, 416.

Aminsäuren einbasischer Säuren.

Der ausführlicheren Mittheilung von Cahours' Untersuchungen (1) entnehmen wir, zur Ergänzung der im vorhergehenden Berichte und in dem Vorstehenden gegebenen Anzeigen der allgemeineren Resultate, Folgendes.

Die Verbindung der *Benzaminsäure* mit Salzsäure krystallisirt bei dem Erkalten einer mit Alkohol versetzten Lösung von Benzaminsäure in überschüssiger siedender Salzsäure in feinen Nadeln, $C_{14}H_7NO_4$, HCl, die in salzsäurehaltigem Wasser wenig löslich, in reinem Wasser und in Alkohol ziemlich löslich sind, und in gelinder Wärme schmelzen. Bromwasserstoffsäure bildet mit Benzaminsäure eine analog zusammengesetzte und ähnliche Eigenschaften zeigende Verbindung. Wird zu einer Mischung von Salzsäure und Benzaminsäure ein schwacher Ueberschufs von Platinchlorid gesetzt, so tritt bei dem Erwärmen leicht, namentlich nach Zusatz von Alkohol, vollständige Lösung ein; bei langsamem Verdunsten der Lösung scheidet sich die Verbindung $C_{14}H_7NO_4$, HCl + $PtCl_2$ in goldgelben seideglänzenden Nadeln oder in zu bräunlichen halbkugeligen Massen concentrisch gruppirten feinen Nadeln aus. Die mit der Benzaminsäure isomere Anthranilsäure giebt mit Säuren gut krystallisirbare, den vorhergehenden ähnliche Verbindungen (2). — Nitrobenzoës. Aethyl wird bei der Reduction durch Schwefelammonium zu benzamins. Aethyl (3); zur Reinigung des letzteren kocht man die resultirende röthliche Flüssigkeit mit Salzsäure, wo sich das benzamins. Aethyl löst, und scheidet es aus der von etwa unzersetzt gebliebenem nitrobenzoës. Aethyl getrennten Flüssigkeit durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak aus, wascht es mit vielem Wasser und trocknet es im leeren Raum über Schwefelsäure. Es löst sich nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether (bei dem Verdunsten dieser Lösungen bleibt es als

(1) Ann. ch. phys. [3] LIII, 322; Ann. Ch. Pharm. CIX, 10. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 338. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 467.

farbloses Oel zurück); concentrirte Kalilösung wirkt in der Kälte nicht auf es ein, zersetzt es aber bei der Siedehitze zu benzamins. Kali und Alkohol; mit wässerigem Ammoniak in Berührung verschwindet es allmälig unter Bildung des Amids der Benzaminsäure $C_{14}H_6(NH_2)NO_2$ (identisch mit Phenylharnstoff). Es vereinigt sich leicht mit Säuren zu meistens gut krystallisirenden Verbindungen. Seine Lösung in Salzsäure giebt bei dem Verdunsten über Aetzkalk Krystalle, durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus siedendem starkem Alkohol gereinigt fast farblose Prismen, von der Zusammensetzung $C_{14}H_6(C_4H_5)NO_4$, HCl; aus der Mischung concentrirter Lösungen dieser Verbindung und von Platinchlorid scheidet sich bald die Platinverbindung $C_{14}H_6(C_4H_5)NO_4$, HCl + $PtCl_2$ als krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol umkrystallisirt orangefarbene Nadeln) aus. Eine Lösung des benzamins. Aethyls in Salpetersäure von mittlerer Concentration giebt über Aetzkalk verdunstend bräunliche faserige, nach jedem Verhältnifs in Alkohol und in Wasser, auch in Aether leicht lösliche Krystalle; durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Verdunstenlassen ihrer Lösung in möglichst wenig Wasser im leeren Raum erhält man diese Verbindung in dünnen an einander gewachsenen Prismen $C_{14}H_6(C_4H_5)NO_4$, HO, NO_5, welche bei schwachem Erwärmen schmelzen, bei stärkerem zersetzt werden. — Auch das, in gleicher Weise darstellbare, benzamins. Methyl geht mit Säuren Verbindungen ein, die gleichfalls sehr leicht löslich, theilweise selbst zerfliefslich sind.

Aminsäuren einbasischer Säuren.

Die der Benzaminsäure homologe *Toluaminsäure* $C_{16}H_9NO_4$, die, entsprechend wie die erstere, durch Reduction der Nitrotoluylsäure mittelst Schwefelammonium entsteht, geht mit Säuren Verbindungen ein, welche sich denen der Benzaminsäure ganz analog verhalten. Die salzs. Verbindung krystallisirt in kleinen perlmutterartigen Nadeln $C_{16}H_9NO_4$, HCl, die Verbindung dieser Substanz mit Platinchlorid, $C_{16}H_9NO_4$, HCl + $PtCl_2$ in rothbraunen Nadeln.

Aminsäuren einbasischer Säuren.

Gleiches gilt für die, ebenso wie Benzaminsäure aus nitrobenzoës. Ammoniak, aus nitrocumins. Ammoniak mittelst Schwefelwasserstoff darzustellende *Cuminaminsäure* $C_{20}H_{13}NO_4$. Letztere ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem reichlicher, in Alkohol und in Aether noch leichter löslich, und wird aus letzteren Lösungen in tafelförmigen Krystallen erhalten. Sie löst sich in siedender Salzsäure nur wenig, reichlicher auf Zusatz von Alkohol, und bei dem Verdunsten der letzteren Lösung krystallisirt die Verbindung $C_{20}H_{13}NO_4$, HCl in dünnen glänzenden Prismen, die in reinem Wasser leicht, in mit Salzsäure versetztem weniger löslich sind; werden concentrirte Lösungen dieser Verbindung und von Platinchlorid gemischt, Weingeist zugesetzt, bis zu vollständiger Lösung erhitzt und die Lösung langsam verdunsten gelassen, so krystallisiren röthliche Nadeln $C_{20}H_{13}NO_4, HCl + PtCl_2$. Läfst man Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser vermischt ist, in schwachem Ueberschusse bei gelinder Wärme auf Cuminaminsäure einwirken, setzt Alkohol bis zu vollständiger Lösung hinzu und läfst die Flüssigkeit erkalten, so scheiden sich dünne weifse seideartige Nadeln $C_{20}H_{13}NO_4, HO, SO_3$ ab, die in kaltem Wasser wenig, in siedendem leicht löslich sind und, der schwefels. Benzaminsäure und dem schwefels. Glycocoll ähnlich, schwach zuckerig schmecken. Die salpeters. Cuminaminsäure krystallisirt in schönen Prismen. Bei der Destillation mit wasserfreiem Baryt oder festem Aetzkali wird die Cuminaminsäure unter Bildung von kohlens. Salz und Cumidin zersetzt ($C_{20}H_{13}NO_4 + 2\,BaO = 2\,(BaO, CO_2) + C_{18}H_{13}N$). Wird Stickoxydgas in eine Lösung von Cuminaminsäure in überschüssiger Salpetersäure von mittlerer Concentration geleitet, so entwickelt sich Stickgas und es bildet sich *Oxycuminsäure* $C_{20}H_{12}O_6$, die in kleinen bräunlichgelben Prismen krystallisirt, wenig löslich in kaltem, löslicher in siedendem Wasser und noch leichter löslich in Alkohol ist, und mit Basen Verbindungen bildet, die zum Theil gut krystallisiren. — Nitrocumins. Aethyl wird in alkoholischer Lösung durch

Schwefelammonium rasch reducirt, die Flüssigkeit setzt bei dem Verdunsten viel Schwefel ab und das davon getrennte Filtrat scheidet bei dem Concentriren ein dunkelgefärbtes Oel ab, das, durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausscheiden mittelst Wasser gereinigt, cuminamins. Aethyl $C_{20}H_{12}(C_4H_5)NO_4$ ist; dieses verbindet sich mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure, Salpeter- und Schwefelsäure zu leicht löslichen und krystallisirbaren Verbindungen; Ammoniak wirkt auf es langsam ein, unter Bildung eines Amids, welches wahrscheinlich dem Phenylharnstoff (vgl. S. 323) homolog ist. Aminsäuren einbasischer Säuren.

Eine wässerige Lösung von nitraniss. Ammoniak wird, namentlich bei dem Erwärmen, durch Schwefelwasserstoff rasch reducirt; Schwefel scheidet sich aus und in Lösung bleibt das Ammoniaksalz der *Anisaminsäure*, welche nach ziemlich starkem Concentriren der vom Schwefel getrennten Flüssigkeit auf Zusatz von schwach überschüssiger Essigsäure als bräunlicher Niederschlag erhalten und durch Waschen mit Wasser, Trocknen auf Fliefspapier und dann bei 100°, und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Sie bildet dann harte amberfarbige Prismen $C_{16}H_9NO_6$; bei wenig erhöhter Temperatur schmilzt sie zu einer klaren, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; stärker erhitzt wird sie theilweise zersetzt; sie löst sich wenig in Wasser, reichlicher, namentlich in der Wärme, in Alkohol und in Aether, sehr leicht in wässerigen Alkalien und in Säuren. Auch mit letzteren geht sie krystallisirbare Verbindungen ein. Mit Salzsäure bildet sie eine in feinen weifsen Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{16}H_9NO_6$, HCl, die in Wasser und in siedendem Alkohol ziemlich löslich, in Aether und in verdünnter wässeriger Salzsäure wenig löslich ist; sie bildet mit Platinchlorid eine in Alkohol und in Wasser in der Wärme leicht lösliche, in bräunlichen Prismen oder goldgelben Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{16}H_9NO_6$, HCl + $PtCl_2$. Mit Schwefelsäure bildet die Anisaminsäure eine aus der Lösung in siedendem Al-

Aminsäuren einbasischer Säuren.

kohol sich in seideartigen Nadeln ausscheidende, in Wasser leicht lösliche, zuckerig schmeckende Verbindung $C_{16}H_9NO_6$, HO, SO_3; mit Salpetersäure eine in heifsem Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Salpetersäure weniger lösliche und aus solcher Lösung in bündelförmig zusammengewachsenen Prismen krystallisirende Verbindung $C_{16}H_9NO_6$, HO, NO_5. Mit überschüssigem Baryt oder Aetzkali destillirt zersetzt sich die Anisaminsäure unter Bildung von kohlens. Salz und Anisidin $C_{14}H_9NO_2$; in überschüssiger Salpetersäure gelöst wird sie bei dem Einleiten von Stickoxydgas unter Stickgasentwickelung zu einer stickstofffreien krystallisirbaren Säure. — Anisamins. Aethyl entsteht bei Einwirkung von Schwefelammonium auf nitraniss. Aethyl in alkoholischer Lösung; die bei gelinder Wärme concentrirte und von dem hierbei sich ausscheidenden Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei weiterem Verdunsten ein dickes, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel. Wiederholt umkrystallisirt bildet das anisamins. Aethyl (es ist in warmem Alkohol leicht, in Aether weniger löslich) farblose Prismen $C_{16}H_8(C_4H_5)NO_6$; es löst sich nicht in wässerigen Alkalien, leicht und unter Bildung krystallisirbarer Verbindungen in Säuren. Die Verbindung mit Salzsäure krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in (nach dem Umkrystallisiren) farblosen, auch in Aether leicht löslichen Krystallen $C_{16}H_8(C_4H_5)NO_6$, HCl; mit Platinchlorid vereinigt sich diese Verbindung zu $C_{16}H_8(C_4H_5)NO_6$, HCl + $PtCl_2$, welche Substanz aus der alkoholischen Lösung in bräunlichrothen, an der Luft bald matt werdenden, in Aether unlöslichen Prismen krystallisirt. — Das anisamins. Methyl wird aus dem nitraniss. Methyl in gleicher Weise dargestellt und ist dem anisamins. Aethyl ganz ähnlich; es geht gleichfalls mit Säuren Verbindungen ein. Mit Salzsäure bildet es eine in glänzenden kleinen Prismen krystallisirende Verbindung, die sich mit Platinchlorid zu $C_{16}H_8(C_2H_3)NO_6$, HCl + $PtCl_2$ (aus der alkoholischen Lösung in röthlichen Prismen krystallisirend) vereinigt.

Was das S. 321 erwähnte Auftreten von Methylamin bei der Destillation des Glycocolls mit alkalischen Basen betrifft, giebt Cahours an, dafs bei dem Erhitzen von trockenem Glycocoll mit wasserfreiem Baryt Methylamin entwickelt wird ($C_4H_5NO_4 + 2BaO = 2(BaO, CO_2) + C_2H_5N$), doch stets mit beigemengtem Ammoniak; letzteres tritt ausschliefslich auf bei der Anwendung von Kalihydrat an der Stelle des Baryts, und dann entwickelt sich auch freier Wasserstoff und im Destillationsrückstand ist neben kohlens. Salz auch viel oxals. enthalten (secundäre Zersetzung : $2C_2H_5N + 2KO + 6HO = C_4K_2O_8 + 2NH_3 + 10H$). — Bezüglich der Bildung von Glycocoll aus Monochloressigsäure erhielt Cahours bei dem Erhitzen der letzteren mit einer Lösung von Ammoniak in verdünntem Alkohol Chlorammonium und eine weniger lösliche, als Glycocoll nachgewiesene Substanz. Aminsäuren einbasischer Säuren.

Was die, gleichfalls S. 321 erwähnten, durch Einwirkung der Chlorverbindung eines Säureradicals auf die Silberverbindung einer Aminsäure entstehenden, der Hippursäure vergleichbaren Säuren betrifft, hat Cahours Folgendes Nähere angegeben. — Bei Einwirkung von Chlorcumyl auf die Silberverbindung des Glycocolls entsteht eine in warmem Alkohol lösliche Substanz, die in bräunlichgelben, durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren zu reinigenden Prismen krystallisirt. Dieselbe ist eine der Hippursäure und der Tolursäure höchst ähnliche, mit denselben homologe Säure $C_{24}H_{15}NO_6$ (Cahours nennt sie *Cuminursäure*); bei dem Kochen mit Salzsäure regenerirt sie Cuminsäure und Glycocoll. — Chloranisyl wirkt auf die Silberverbindung des Glycocolls unter Bildung von Chlorsilber und einer als *Anisursäure* benannten Säure $C_{20}H_{11}NO_8$ ein, die sich mittelst Alkohol isoliren und durch Umkrystallisiren reinigen läfst, farblose prismatische Nadeln bildet, bei dem Erhitzen zersetzt wird, bei der Einwirkung von Säuren Anissäure und Glycocoll giebt. — Ueber die früher angekündigte Säure, die sich bei Einwirkung von Chlor-

benzoyl auf benzamins. Silber bilde, hat Cahours Nichts Genaueres mitgetheilt.

Bezüglich der allgemeineren Betrachtungen Cahours' verweisen wir auf die Abhandlung; wir führen hier nur noch an, dafs er die Fähigkeit der Aminsäuren der einbasischen Säuren, sich sowohl mit Basen als mit Säuren zu verbinden, auf Rechnung davon schreibt, dafs in ihnen einerseits noch 1 Aeq. durch Metall vertretbaren Wasserstoffs und andererseits 1 Aeq. NH_2, durch welches der Verbindung basische Eigenschaften aufgeprägt werden, enthalten ist; in den Aetherarten dieser Aminsäuren, wo sich jenes Aeq. Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt findet, fehlt das den sauren Character Bedingende, während der basische Character in erhöhtem Grade hervortritt.

Verbindungen von Nitrilen mit Chloriden.

Es wurden S. 314 f. Henke's Untersuchungen über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Amide besprochen, und dafs hierbei Verbindungen von Nitrilen mit Phosphorchlorür PCl_3 entstehen. Henke (1) hat noch weitere Untersuchungen über die Verbindungen der Nitrile mit Chloriden ausgeführt. Acetonitril, Propionitril, Capronitril und Benzonitril vereinigen sich mit vielen Chloriden, häufig unter so starker Wärmeentwickelung dafs zur Vermeidung von Zersetzung abgekühlt werden mufs, zu oft gut krystallisirbaren, bisweilen ohne Zersetzung destillirbaren Verbindungen, die aber durch Wasser und Weingeist augenblicklich zersetzt werden und auch aus Aether nicht umkrystallisirt werden können. — Acetonitril (Cyanmethyl) vereinigt sich mit Titanchlorid ohne bedeutende Wärmeentwickelung zu weifsen sublimirbaren Krusten $C_4H_3N, TiCl_2$; mit Zinnchlorid unter Wärmeentwickelung zu einer weifsen krystallinischen Verbindung $C_4H_3N, SnCl_2$, die bei der Sublimation eisblumenartig verzweigte Kry-

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 280; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 204; Chem. Centr. 1858, 567.

stallbildungen giebt; mit Fünffach - Chlorantimon unter starker Wärmeentwickelung, so dafs mit Eis abgekühlt werden mufs, zu weifsen, ohne Zersetzung sublimirbaren Krystallen C_4H_3N, $SbCl_5$; mit Goldchlorid ohne bedeutende Wärmeentwickelung zu einem braungelben Pulver C_4H_3N, $AuCl_3$. Bei dem Vermischen gleicher Aequivalente Cyanmethyl und Phosphorchlorür PCl_3 zeigt sich geringe Wärmeentwickelung; doch liefs sich kein Product von constantem Siedepunkt erhalten. — Propionitril (Cyanäthyl) mischt sich mit Titanchlorid ohne heftige Erhitzung, und beim Schütteln scheidet sich die Verbindung C_6H_5N, $TiCl_2$ in weifsen krystallinischen Krusten aus, die sich unzersetzt destilliren lassen; es vereinigt sich mit Fünffach - Chlorantimon unter so starker Wärmeentwickelung, dafs das Mischungsgefäfs mittelst einer Kältemischung abgekühlt werden mufs, zu einer (beim Abdestilliren des überschüssigen Cyanäthyls sich abscheidenden) gelben Verbindung C_6H_5N, $SbCl_5$, die sich nicht ohne Zersetzung sublimiren läfst; mit Zinnchlorid bildet es eine krystallinische Verbindung (die beständigste von allen) C_6H_5N, $SnCl_2$, mit Platinchlorid eine dem Cyanmethyl-Goldchlorid ähnliche Verbindung C_6H_5N, $PtCl_2$, und mit Goldchlorid auch eine ähnliche Verbindung C_6H_5N, $AuCl_3$; Carbonylchlorür (Phosgengas) wird vom Cyanäthyl unter beträchtlicher Wärmeentwickelung (wefshalb mit Schnee abzukühlen) absorbirt und es bildet sich eine wasserhelle Flüssigkeit C_6H_5N, $C_2O_2Cl_2$, die mit Wasser zusammengebracht ein mit blauer Farbe brennendes Gas entwickelt; auch trockenes Chlorcyan wird durch Cyanäthyl absorbirt, und es entsteht eine farblose, zwischen 60 und 68° siedende, die Respirationsorgane und Augen heftig reizende Verbindung C_6H_5N, CyCl, welche sich beim Vermischen mit Wasser unter Wärmeentwickelung zerlegt und schon bei mehrtägigem Aufbewahren sich vollständig, unter Abscheidung von allem Chlorcyan als festem Chlorcyan Cy_3Cl_3, zersetzt. — Capronitril (Cyanamyl) erhitzt sich beim Mischen mit Titanchlorid so heftig, dafs selbst bei Abkühlung mit Eis

Verbindungen von Nitrilen mit Chloriden.

Verbindungen von Nitrilen mit Chloriden.

Schwärzung eintritt, und es entsteht eine dunkelbraune, nicht sublimirbare Verbindung $C_{12}H_{11}N$, $TiCl_2$; es vereinigt sich mit Zinnchlorid unter starker Wärmeentwickelung zu dunkelgefärbten, nicht sublimirbaren Krystallen $C_{12}H_{11}N$, $SnCl_2$, mit Fünffach-Chlorantimon unter so starker Erhitzung, daſs selbst durch Abkühlung in einer Kältemischung die Zersetzung nicht vollständig gehindert wird, zu einer Verbindung $C_{12}H_{11}N$, $SbCl_5$. — Benzonitril (Cyanphenyl) vereinigt sich mit Titanchlorid zu hellen sublimirbaren Krystallen $C_{14}H_5N$, $TiCl_2$, mit Zinnchlorid ohne groſse Wärmeentwickelung zu einer gelblich-weiſsen Verbindung $C_{14}H_5N$, $SnCl_2$, mit Goldchlorid zu einer dunkelbraunen, nicht sublimirbaren Masse $C_{14}H_5N$, $AuCl_3$, mit Platinchlorid zu einer ähnlichen Verbindung $C_{14}H_5N$, $PtCl_2$.

Organische Basen im Allgemeinen.

A. W. Hofmann (1) gab eine Uebersicht und methodische Classification der vom Ammoniak derivirenden Substanzen und darunter auch namentlich der organischen Basen.

Bildung flüchtiger Basen.

C. G. Williams (2) hat die basischen Zersetzungsproducte von Wolle durch Kali untersucht. Federn für sich der trockenen Destillation unterworfen liefern ein Destillat, welches neben beträchtlichen Mengen von Pyrrol verschiedene flüchtige Basen enthält; auſserdem entwickelt sich ein schwefelhaltiges, auf Bleihyperoxyd rasch einwirkendes Gas. Wolle (Flanell) löst sich in mäſsig concentrirter siedender Kalilauge leicht auf, beim Einkochen schäumt die Masse

(1) Chem. Soc. Qu. J. XI, 252, 289; XII, 62; auch besonders: On Ammonia and its Derivatives, London 1859. — (2) Chem. Gaz. 1858, 309; Ann. Ch. Pharm. CIX, 127; J. pr. Chem. LXXVI, 255; Chem. Centr. 1859, 299.

unter Entwickelung von viel Ammoniak und des Geruchs nach einer ein Alkoholradical enthaltenden Base. In dem in Salzsäure aufgefangenen Destillat weist Williams neben viel Ammoniak, durch Analyse der Platinsalze, die Anwesenheit von Butylamin und Amylamin nach. Wird Flanell für sich der trockenen Destillation unterworfen, so geht ein unerträglich stinkendes Oel über, begleitet von kohlens. Ammoniak, grofsen Mengen Pyrrol, Strömen von Schwefelwasserstoff und wenig Schwefelkohlenstoff; es bilden sich dabei kaum Spuren öliger Basen.

Einwirkung des Chlors auf salzs. Salze flüchtiger Basen.

A. Geuther und G. Hofacker (1) haben die Einwirkung des Chlors auf die salzs. Salze einiger flüchtigen organischen Basen untersucht. Leitet man Chlor durch eine concentrirte wässerige Lösung von salzs. Aethylamin im directen Sonnenlicht, so entsteht unter Entwickelung von Stickgas zuerst eine ölige Flüssigkeit, welche nach und nach in den festen Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 übergeht. Mit salzs. Amylamin entsteht unter denselben Umständen ein ölartiger, bei der Destillation sich zersetzender Körper. Aus einer Lösung von salzs. Anilin scheidet sich bei mehrtägiger Einwirkung von Chlor ein brauner harzartiger Körper ab, welcher sich bei noch längerer Einwirkung von Chlor unter Erwärmen mit Wasser auf 60 bis 70° in Chloranil $C_{12}Cl_4O_4$ umwandelt. Durch Einwirkung von Chlor auf salzs. Nicotin entsteht eine krystallisirbare, in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Verbindung.

Triäthylphosphin.

A. W. Hofmann (2) hat das Verhalten des Triäthylphosphins (3) zu Bromäthylen untersucht. Beide Körper wirken im wasserfreien Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein, unter Bildung einer weifsen krystallinischen Verbindung. Bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses an wasserfreiem Aether bilden sich die Kry-

(1) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 51; Chem. Centr. 1859, 127. — (2) Chem. Gaz. 1858, 395; Rép. chim. pure I, 116. — (3) Jahresber. f. 1857, 371.

Triäthylphosphin. stalle erst dann rasch, wenn man das Gemenge in einem geeigneten Apparate auf 100° erhitzt. Destillirt man sodann den Aether und das überschüssige Bromäthylen ab, so bleibt ein krystallinischer Kuchen, welcher mehrere, je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Bromverbindungen enthält. Am zweckmäfsigsten läfst man die Reaction in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. Man erhält ein Product von constanter Zusammensetzung durch wiederholte Auflösung des krystallinischen Körpers in absolutem Alkohol und partielle Fällung mit Aether. Die so bereitete Verbindung ist eine geruchlose Krystallmasse, leichtlöslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in wasserfreiem Aether. Die Analyse führte zu der Formel $C_{16}H_{19}PBr_2$, wonach sich Triäthylphosphin und Bromäthylen zu gleichen Aequivalenten vereinigt haben. Das Brom ist in dieser Verbindung in zwei Formen enthalten; durch salpeters. Silber wird auch bei längerem Kochen nicht mehr als die Hälfte des Broms als Bromsilber ausgefällt. Entfernt man nach dem Abfiltriren des Bromsilbers den Silberüberschufs mit Salzsäure, so giebt die Lösung mit Platinchlorid ein orangegelbes, in Nadeln krystallisirbares Doppelsalz von der Formel $C_{16}H_{19}BrPCl$, $PtCl_2$. Das schwer lösliche Goldsalz ist $C_{16}H_{19}BrPCl$, $AuCl_3$. Behandelt man die Bromverbindung $C_{16}H_{19}PBr_2$ mit Silberoxyd, so entsteht unter Austreten von allem Brom eine stark alkalische Lösung, welche mit Salzsäure gesättigt und mit Platinchlorid eingedampft ein tief orangerothes, aus heifsem Wasser in Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz von der Formel $C_{16}H_{18}PCl$, $PtCl_2$ liefert. Das entsprechende Goldsalz ist $C_{16}H_{18}PCl$, $AuCl_3$. — Das aus Bromäthylen und Triäthylphosphin entstehende Bromür enthält nach Hofmann ein (dem Ammonium entsprechendes) Phosphonium, in welchem das vierte Atom Wasserstoff durch die einatomige Atomgruppe C_4H_4Br ersetzt ist; die Formel ist dann P, $(C_4H_5)_3$, C_4H_4Br, Br. Die Base selbst hieraus abzuscheiden gelingt nicht. Die durch

Triäthylphosphin.

Silberoxyd entstehende Base ist *Triäthylvinylphosphoniumoxydhydrat* P, $(C_4H_5)_3$, C_4H_3, O, HO, entsprechend dem (S. 339) erwähnten, unter denselben Umständen entstehenden Trimethylvinylammoniumoxyd. Die Bromverbindung $C_{16}H_{19}PBr_2$ ist nicht das einzige Product der Einwirkung des Bromäthylens auf Triäthylphosphin; stets spaltet sich ein Theil des Bromäthylens in Bromwasserstoff und Bromvinyl, weſshalb sich in der krystallinischen Masse neben bromwasserstoffs. Triäthylphosphin auch das Bromür des Triäthylvinylphosphoniums findet. In der Siedehitze bildet sich eine vierte, noch nicht näher untersuchte Bromverbindung.

Gegen manche Schwefelverbindungen verhält sich das Triäthylphosphin nach Hofmann (1) ähnlich wie gegen freien Schwefel. So wird Schwefelstickstoff, NS_2, wie er durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Ammoniak entsteht, augenblicklich von der Base nach der Gleichung: $Ae_3P + NS_2 = Ae_3PS_2 + N$ zersetzt. Die Reaction ist so heftig, daſs sich die Base leicht entzündet. — Ebenso wirkt Schwefelkohlenstoff auf Triäthylphosphin ein, aber der Erfolg ist ein verschiedener. Im wasserfreien Zustande gemengt verbinden sich beide mit Explosion zu einem tief carmoisinrothen krystallinischen Körper. Wendet man ätherische Auflösungen beider an, so scheidet sich der neue Körper in schönen carmoisinrothen Blättchen ab, welche Erscheinung so characteristisch ist, daſs sie zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Triäthylphosphin dienen kann; auf einem mit der Lösung der freien Phosphorbase befeuchteten Uhrglas erzeugt sich sogleich ein Netzwerk carmoisinrother Krystalle, wenn man es über ein Gefäſs mit Schwefelkohlenstoff hält; die Salze der Base erleiden damit keine Veränderung. Der so sich bildende Körper ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, aber löslich in

(1) Chem. Gaz. 1858, 398.

Triäthylphosphin.

Alkohol. Aus letzterem krystallisirt er in carmoisinrothen, der Chromsäure ähnlichen Nadeln. Er schmilzt bei etwa 95°, verflüchtigt sich sehr leicht und sublimirt bei raschem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung. Er besitzt alle Eigenschaften einer schwachen Base; mit concentrirter Salzsäure bildet er eine farblose Lösung, aus welcher durch Kali oder Ammoniak der ursprüngliche Körper, fein zertheilt und etwas heller gefärbt, wieder gefällt wird. Mit Platinchlorid erzeugt die salzs. Lösung ein hellgelbes, amorphes, in Alkohol und Aether unlösliches Doppelsalz, welches sich beim Trocknen zersetzt. Aehnlich verhält sich das Golddoppelsalz. Durch salpeters. Silberoxyd wird die alkoholische Lösung des Körpers unter Fällung von Schwefelsilber zerlegt. Die Analyse der rothen Krystalle führte zur Formel $C_{14}H_{15}PS_4 = P(C_4H_5)_3 + C_2S_4$. Im trockenen Zustande halten sich die rothen Krystalle unverändert; an warmer feuchter Luft verschwindet aber die rothe Farbe und geht, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, in licht gelb über. Die umkrystallisirte gelbe Substanz ist dann Triäthylphosphinsulfid, $P(C_4H_5)_3$, S_2. Hofmann läſst es unentschieden, ob sich hierbei neben Schwefelwasserstoff Kohlensäure oder Kohlenoxyd entwickelt. Er vergleicht den rothen Körper bezüglich seiner Constitution mit der Sulfocarbaminsäure NH_3, C_2S_4, deren Ammoniaksalz $NH_2(NH_4)$, C_2S_4 durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von Ammoniak entsteht. Ersetzt man in der Sulfocarbaminsäure NH_3, C_2S_4 den Wasserstoff durch Aethyl und den Stickstoff durch Phosphor, also das Ammoniak durch Triäthylphosphin, so gelangt man zur Formel des neuen Körpers. Trimethylphosphin liefert mit Schwefelkohlenstoff eine analoge Verbindung, welche etwas heller, flüchtiger und in Alkohol oder Wasser etwas löslicher ist. Triäthylarsin erzeugt erst nach einiger Zeit mit Schwefelkohlenstoff lange Nadeln einer ähnlichen Verbindung; Triäthylstibin zeigt dagegen selbst nach mehreren Monaten mit Schwefelkohlenstoff keine Veränderung.

Triäthylphosphin.

A. W. Hofmann (1) hat auch das Verhalten des cyans. Phenyls und des Schwefelcyanphenyls (2) gegen Triäthylphosphin untersucht. Mischt man cyans. Phenyl mit der Base, so kommt die Mischung ins Sieden, wobei leicht Entflammung eintritt. Nach dem Erkalten hat man eine in Wasser unlösliche, aber in Alkohol und Aether lösliche Krystallmasse, welche aus letzterem in kleinen quadratischen Tafeln krystallisirt, weder Geruch noch Geschmack besitzt und bei 100° schmilzt. Diese Verbindung ist nichts anderes als cyanurs. Phenyl, aus dem cyans. Phenyl durch einfache Umlagerung entstanden. Das Triäthylphosphin nimmt an dieser Umwandlung nur indirect Antheil, es spielt gleichsam die Rolle eines Ferments und eine sehr kleine Menge ist schon hinreichend, diese Metamorphose zu bewirken. Ein mit Triäthylphosphin befeuchteter Glasstab bringt fast augenblicklich eine beträchtliche Quantität cyans. Phenyl zum Erstarren.

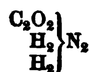
Schwefelcyanphenyl wirkt auf die Phosphorbase so heftig ein, dafs häufig Entzündung eintritt. Die tief gelb werdende Mischung setzt beim Erkalten häufig gelbe Nadeln ab, öfters aber bleibt sie Stunden oder Tage lang flüssig und erstarrt dann beim Berühren mit einem Glasstab zu einer harten, gelben, krystallinischen Masse. Diese ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie wird am besten aus kochendem Aether umkrystallisirt und bildet sich am leichtesten bei Einwirkung von Schwefelcyanphenyl auf Triäthylphosphin in verdünnter ätherischer Lösung. Die reine Verbindung krystallisirt in urangelben, wohl ausgebildeten Prismen; sie schmilzt bei 61° und wird bei 100° vollständig unter Entwicklung eines eigenthümlichen Geruchs zersetzt, welcher auch beim Verdampfen der ätherischen

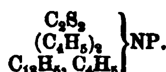
(1) London R. Soc. Proc. IX, 487; Chem. Gaz. 1859, 96; Compt. rend. XLVII, 1014; Instit. 1859, 13; Rép. chim. pure I, 231; Berl. Acad. Ber. 1859, 56; J. pr. Chem. LXXVI, 247; Chem. Centr. 1859, 168. — (2) Vergl. auch diesen Bericht S. 349.

Triäthyl-phosphin. Lösung bemerkbar ist. Sie besitzt die Eigenschaften einer Base, ist löslich in den meisten verdünnten Säuren und bildet mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure schön krystallisirte Salze, aus welchen die Base durch Kali oder Ammoniak wieder abgeschieden werden kann. Mit Platinchlorid giebt die salzs. Lösung einen gelben krystallinischen, in Alkohol und Aether unöslichen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle führte zur Formel $C_{26}H_{20}NPS_2$, woraus hervorgeht, dafs sie durch einfache Vereinigung von Schwefelcyanphenyl mit Triäthylphosphin entstanden sind, denn : $C_{14}H_5NS_2 + C_{12}H_{15}P = C_{26}H_{20}NPS_2$. Hofmann betrachtet die Verbindung als ein Diamin, als Harnstoff, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel, der Wasserstoff durch Aethyl und Phenyl und die Hälfte des Stickstoffs durch Phosphor ersetzt ist, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt :









Die salzs. Verbindung dieses neuen Harnstoffs, $C_{26}H_{20}NPS_2$, HCl, krystallisirt aus warmem Wasser in glänzenden, hell cadmiumgelben, oft mehrere Zoll langen Nadeln, welche bei 100⁰ sich zersetzen und defshalb über Schwefelsäure getrocknet werden müssen. Das ebenfalls im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete Platindoppelsalz ist $C_{26}H_{20}NPS_2$, HCl, $PtCl_2$. Die bromwasserstoffs. Verbindung, $C_{26}H_{20}NPS_2$, HBr, ist dem salzs. Salz ähnlich. Mit Jodmethyl und Jodäthyl verbindet sich die neue Base sehr leicht. Die Methylverbindung, $C_{26}H_{20}NPS_2$, C_2H_3J, scheidet sich sogleich in krystallinischer Gestalt aus, wenn man die ätherische Lösung der Base mit Jodmethyl mischt; sie ist löslich in Wasser und krystallisirt daraus in goldgelben Nadeln. Durch Behandlung mit Chlorsilber verwandelt sich die Jodverbindung in das Chlorid und dieses giebt mit Platinchlorid das in feinen Nadeln

krystallisirende Doppelsalz von der Formel $C_{26}H_{20}NPS_2$, C_2H_3Cl, $PtCl_2$. Mit Silberoxyd behandelt liefert endlich die Jodverbindung eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche wahrscheinlich die entsprechende Base von der Formel C_2H_3, C_2S_2, $(C_4H_5)_3$, $C_{12}H_5$, NP, O, HO enthält, welche aber in Schwefelcyanphenyl und in Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat zerfällt. Von verdünnter Salpetersäure wird die Harnstoffbase, $C_{26}H_{20}NPS_2$, sogleich in Schwefelcyanphenyl und Triäthylphosphin zersetzt; dieselbe Veränderung erleidet das beständigere salzs. Salz beim Auflösen in viel Wasser. Ammoniak scheidet aus der concentrirten Lösung des salzs. Salzes die Base unverändert ab, aus einer verdünnten und heifsen Lösung krystallisirt aber nach einigen Minuten Phenylsulfocarbamid, $C_{14}H_8N_2S_2$, (S. 349) und gleichzeitig ist der Geruch von Triäthylphosphin bemerkbar. Kali verhält sich ähnlich; die sich abscheidenden Krystalle sind aber Diphenylsulfocarbamid (Sulfocarbanilid, $C_{26}H_{12}N_2S_2$). Vermischt man eine ätherische Lösung des Harnstoffs mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff, so wird die schwach erwärmte Flüssigkeit tief carmoisinroth und setzt die oben (S. 334) beschriebene Verbindung Ae_3P, C_2S_4 ab. Die Mutterlauge liefert beim Verdampfen ölartige Tropfen von Schwefelcyanphenyl. — Schwefelcyanallyl (Senföl) erhitzt sich stark mit Triäthylphosphin und liefert ein tiefbraunes Liquidum, aus welchem erst nach einigen Tagen grofse Krystalle anschiefsen, deren Reindarstellung Schwierigkeiten darbietet. Es läfst sich aus ihrer Bildung schliefsen, dafs sie die entsprechende Allylverbindung, $C_{20}H_{20}NPS_2 = C_2S_2, (C_4H_5)_3, C_6H_5, NP$, sind. — Das sich auch gegen Ammoniak und Monamine vom Schwefelcyanallyl und -phenyl verschieden verhaltende Schwefelcyanäthyl setzt, mit Triäthylphosphin gemischt, auch nach mehreren Monaten keine Krystalle ab. Mit Triäthylarsin und Schwefelcyanphenyl scheint sich dagegen eine arsenhaltige Verbindung zu bilden, welche dem oben beschriebenen phosphorhaltigen Harnstoff entspricht.

Triäthylphosphin.

Trimethylamin.

Wittstein (1) hat einige Versuche angestellt, welche das Vorkommen von Trimethylamin (Propylamin) in dem Kraut von *Chenopodium vulvaria* so wie in Flufskrebsen wahrscheinlich machen.

In Wasser oder Alkohol aufgelöstes Trimethylamin zeigt nach A. W. Hofmann (2) schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung auf Bromäthylen; die Umsetzung wird indessen sehr beschleunigt, wenn man das Gemenge beider Körper in einem zugeschmolzenen Rohr auf 40 bis 50° erwärmt. Vermeidet man eine höhere Temperatur und wendet man überschüssiges Bromäthylen an, so scheidet sich ein weifses Salz aus, dessen Bildung so lange fortdauert, bis die Flüssigkeit eine saure Reaction angenommen hat. Eine beträchtliche Menge dieses Salzes ist im Wasser gelöst und wird durch Abdestilliren des überschüssigen Bromäthylens, Verdampfen der Lösung zur Trockne, Waschen des Rückstandes mit kaltem absolutem Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem absolutem Alkohol in weifsen Nadeln erhalten, welche äufserst leicht in heifsem, weniger in kaltem Alkohol löslich und unlöslich in Aether sind. Die Analyse dieses Salzes führte zur Formel $C_{10}H_{13}NBr_2$; es entsteht einfach durch Vereinigung des Trimethylamins mit dem Bromäthylen : $C_6H_9N + C_4H_4Br_2 = C_{10}H_{13}NBr_2$. In dieser Verbindung ist das Brom in zwei verschiedenen Formen enthalten. Salpeters. Silber fällt davon nur die Hälfte als Bromsilber; entfernt man aus der vom Bromsilber abfiltrirten Flüssigkeit den Silberüberschufs mittelst Salzsäure, so erhält man auf Zusatz von Platinchlorid ein in kaltem Wasser schwerlösliches octaëdrisches Platindoppelsalz von der Formel $C_{10}H_{13}BrNCl, PtCl_2$. Das in goldgelben Nadeln

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 33. — (2) Compt. rend. XLVII, 558; Ann. ch. phys. [3] LIV, 356; Chem. Gaz. 1858, 434; Chem. Centr. 1858, 913; Rép. chim. pure I, 143.

krystallisirende Goldsalz, $C_{10}H_{13}BrNCl, AuCl_3$ erhält man in ähnlicher Weise. Bei Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd wird dagegen dem neuen Salz alles Brom als Bromsilber entzogen. Es bildet sich gleichzeitig eine stark alkalische Flüssigkeit, welche mit Bromwasserstoffsäure gesättigt nicht mehr das ursprüngliche, sondern ein zerfliefsliches Bromür liefert. Das salzs. Salz giebt dann erst nach starkem Eindampfen einen Niederschlag mit Platinchlorid, welcher in Octaëdern krystallisirt, sehr leicht in Wasser aber wenig löslich in Alkohol und nach der Formel $C_{10}H_{12}NCl, PtCl_2$ zusammengesetzt ist. Das Goldsalz ist $C_{10}H_{12}NCl, AuCl_3$. Trimethylamin.

Hofmann nimmt an, dafs bei der Vereinigung von Trimethylamin mit Bromäthylen die von ihm *Trimethylbromäthylammoniumbromür* genannte Verbindung $(C_2H_3)_3, (C_4H_4Br), N, Br$ entstehe. In derselben seien 3 At. Wasserstoff durch Methyl, das vierte durch die einatomige Atomgruppe C_4H_4Br (gebromtes Aethyl) vertreten. Die durch Silberoxyd entstehende Base, das *Trimethylvinylammoniumoxydhydrat* hat die Formel $N(C_2H_3)_3, C_4H_3, O, HO$ und ist mit dem von Hofmann beschriebenen Triäthylvinylphosphonium (vgl. S. 333) verwandt. Die Bromverbindung $C_{10}H_{13}NBr_2$ ist indessen nicht das einzige Product der Einwirkung des Bromäthylens auf Trimethylamin. Ein Theil des Bromäthylens spaltet sich in Bromwasserstoff und in Bromvinyl, woher es kommt, dafs unter den Producten bromwasserstoffs. Trimethylamin und auch Trimethylvinylammoniumbromür sich nachweisen lassen. Bei Einwirkung von Bromäthylen auf Trimethylamin in der Siedehitze bildet sich eine vierte, noch nicht näher untersuchte Bromverbindung; auch verhalten sich, nach Hofmann's vorläufiger Angabe, Triäthylamin und Triamylamin gegen Bromäthylen ähnlich dem Trimethylamin (1).

(1) Hofmann hebt noch bezüglich des Verhaltens des Bromäthylens gegen obige Basen hervor, dafs man demselben die 8 rationellen Formeln:

Aethylamin.

Versuche von Gilm (1), ein Substitutionsproduct des s. g. Jodstickstoffs in der Art zu erhalten, dafs bei der Darstellung des letzteren Aethylamin an der Stelle des Ammoniaks angewendet wurde, führten nicht zu diesem Resultat. Eine Lösung von reinem Aethylamin in wasserfreiem Alkohol bringt in weingeistiger Jodlösung keinen Niederschlag hervor. Wird Jodstickstoff in Aethylaminlösung suspendirt, so löst er sich darin leicht; eine solche Lösung trübt sich bei dem Verdünnen mit Wasser, aber durch Zusatz von viel Wasser wird eine farblose klare Flüssigkeit erhalten, die bei dem Eindampfen sehr hygroscopische, von ausgeschiedenem Jod gelb gefärbte Krystalle liefert.

Tetramethyl- u. Tetraäthylammonium.

Durch Einwirkung von metallischem Quecksilber auf eine alkoholische Lösung von Tetraäthylammoniumtrijodid in der Wärme bildet sich, nach H. Rifse (2), ohne Ausscheidung von Quecksilberjodür, die in Wasser kaum lösliche, aus heifsem Weingeist in hellgelben glänzenden schuppigen Krystallen sich ausscheidende Verbindung


$(C_4H_5)Br, HBr$ C_4H_4, Br_2 C_4H_4Br, Br

beilegen könne. Erstere entspreche dem Verhalten des Bromäthylens zu Alkalien, die zweite dem zu Silbersalzen, die dritte dem zu Trimethylamin. A. Wurtz (Rép. chim. pure I, 145) bemerkt hierzu, dafs er die Formel $(C_4H_4)^{Br}_{Br}$ für die rationelle halte; sie sei nicht der Ausdruck aller möglichen Metamorphosen, sondern entspreche, wie Gerhardt's typische Formeln überhaupt, den doppelten Zersetzungen oder Umsetzungen, bei welchen die „Radical" genannte Atomgruppe bestehen bleibe. Bei Behandlung von Jodäthylen, $C_4H_4J_2$, mit alkoholischer Kalilösung werde ölbildendes Gas erzeugt, entsprechend der Formel; im Bromäthylen modificire sich unter diesen Umständen das Radical C_4H_4 in C_4H_3Br, entsprechend den Formeln $(C_4H_3Br)^{H}_{Br}$ und $(C_4H_4)^{Br}_{Br}$. Durch Entziehung von 1 At. Brom könne die (vom gebromten Aethyl wahrscheinlich verschiedene) einatomige Atomgruppe $(C_4H_4)Br$ entstehen und als solche bei Bildung obiger Basen functioniren. — (1) Wien. Acad. Ber. XXX, 126; Chem. Centr. 1858, 607. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVII, 228; Chem. Centr. 1858, 880; J. pr. Chem. LXXVI, 123; Rép. chim. pure I, 101.

Tetramethyl- u. Tetraäthyl-ammonium.

$N(C_4H_5)_4J + 2HgJ$. — Aus dem Trijodid des Tetramethylammoniums entsteht unter denselben Umständen die ebenfalls schön hellgelbe, in kleinen Prismen krystallisirende Verbindung $N(C_2H_3)_4J + 2HgJ$. Sie ist in kaltem Weingeist ziemlich leicht löslich. — Mit dem Pentajodid des Tetramethylammoniums bildet sich bei Einwirkung von Quecksilber auf die heiſse Lösung unter Entfärbung Quecksilberjodür und aus der überstehenden Flüssigkeit krystallisiren sehr schöne citrongelbe, wachsglänzende Schuppen, gewöhnlich gemengt mit feinen hellgelben Krystallen der vorhergehenden Verbindung, deren Bildung aber vermieden werden kann, wenn man die Reaction unterbricht, sobald die Entfärbung der alkoholischen Lösung eingetreten ist. Das citrongelbe Salz hat die Formel $N(C_2H_3)_4J + 3HgJ$; das hellgelbe ist, wie oben schon erwähnt, $N(C_2H_3)_4J + 2HgJ$. Letzteres geht durch Behandlung mit Quecksilberjodid leicht in das citrongelbe Salz über und diesem läſst sich wieder durch längere Einwirkung von metallischem Quecksilber Quecksilberjodid entziehen, wodurch wieder das hellgelbe Salz entsteht. Beide Verbindungen lassen sich auch direct durch Zusammenbringen von Tetramethylammoniumjodid mit Quecksilberjodid in heiſser alkoholischer Lösung darstellen.

R. Müller (1) hat einige Hyperjodide von Tetraammoniumbasen dargestellt, welche sich den von Weltzien (2) beschriebenen anschlieſsen; Schabus (3) hat die krystallographischen und optischen Eigenschaften dieser Verbindungen untersucht. *Trimethyläthylammoniumtrijodid*, $N, (C_2H_3)_3, C_4H_5, J_3$, erhält man durch Einwirkung von 2 Aeq. Jod auf 1 Aeq. des Jodürs in erwärmter alkoholischer Lösung; beim Erkalten bilden sich leicht zerbrechliche rhombische Prismen, welche durch Wasser augen-

(1) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 1; Chem. Centr. 1859, 119; J. pr. Chem. LXXVI, 84. — (2) Jahresber. f. 1854, 480; f. 1856, 524. — (3) In der unter (1) angef. Abhandl.; auch Wien. Acad. Ber. XXIX, 444.

Tetramethyl- u. Tetraäthyl-ammonium. blicklich in grünes Pentajodid und in Jodür zerlegt werden, in alkoholischer Lösung vereinigen sich beide wieder zu Trijodid. Dieses schmilzt bei 64° ohne Zersetzung; die Krystalle sind dunkelbraun, in dünnen Splittern bräunlich-gelb gefärbt und etwas dichromatisch; die Oberflächenfarbe ist blauviolett. — *Trimethyläthylammoniumpentajodid*, $N,(C_2H_3)_3, C_4H_5, J_5$, entsteht durch die Einwirkung von überschüssigem Jod auf das Jodür oder Trijodid in erwärmter alkoholischer Lösung, oder, wie schon oben erwähnt, bei der Zersetzung des Trijodids durch Wasser. Es krystallisirt in quadratischen, metallisch glänzenden Blättchen, $0P . \infty P \infty . P$ (letztere Flächen sehr untergeordnet; $0P : P = 141^{\circ}0'$). Die Krystalle sind undurchsichtig, in sehr dünnen Schichten aufpolirt gelblich, in dickeren gelblich-braun gefärbt; die Oberflächenfarbe ist metallisch grün. Beim Liegen an der Luft wird die Oberfläche dunkelblau; der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 68° C. — *Trimethylamylammoniumtrijodid*, $N,(C_2H_3)_3, C_{10}H_{11}, J_3$, durch längeres Erhitzen von Trimethylamin und Jodamyl auf 160° und Behandeln des Productes mit Jodtinctur erhalten, krystallisirt in plattgedrückten rhombischen Prismen von dunkelbrauner Farbe; sie sind in Alkohol leicht, in Wasser fast gar nicht löslich. Die Krystalle zeigen $\infty P . \infty \bar{P} \infty$ (manchmal vorherrschend) . $\infty \breve{P} \infty . \bar{P} \infty . \frac{1}{2} \bar{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 104^{\circ}28'$, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ an der Hauptaxe $= 112^{\circ}24'$). Die Krystalle zeigen Trichroïsmus; betrachtet man dieselben so, daſs die Lichtstrahlen bei aufrechter Stellung des Krystalls senkrecht zu $\infty \bar{P} \infty$ durchgelassen werden, so ist der ordinäre Strahl dunkelbraun, fast schwarz, der extraordinäre aber lichtrothbraun, der dritte Farbenton liegt zwischen beiden. Schmelzpunkt 80°. Das Pentajodid lieſs sich nicht auf dem oben angegebenen Wege darstellen. — *Triäthylmethylammoniumtrijodid*, $N,(C_4H_5)_3, C_2H_3, J_3$, in analoger Weise wie die vorhergehenden erhalten, krystallisirt in blauvioletten quadratischen Blättchen, welche das Licht mit dunkel rothgelber Farbe durchlassen und bei 62° schmelzen. Es bildet

ebenfalls kein Pentajodid. Mit Quecksilber (1) erzeugen sie den von Rifse (vgl. S. 340) beschriebenen analoge Verbindungen.

Basen aus Chlor- o. Bromäthylen.

Nach Versuchen von A. W. Hofmann (2) sind die von Cloëz durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlor- oder Bromäthylen erhaltenen Basen (3) : das Formyliak (Cahours brauchte die Bezeichnung Metheniak) C_2H_3N, Acetyliak (Aetheniak) C_4H_5N und das Propeniak C_6H_7N, nicht einatomige, sondern zweiatomige Basen der Aethylenreihe, entstanden durch successive Substitution von je 2 Aeq. Wasserstoff in H_6N_2 durch 1 At. des zweiatomigen Radicals C_4H_4. Als gegen Cloëz Formeln sprechend hebt Hofmann die hohen Siedepunkte dieser 3 Basen, sowie die Siedepunktsdifferenzen hervor, welche nahezu doppelt so grofs sind, als sie nach jenen Formeln zu erwarten seien :

	Cloëz :	Hofmann :	Siedep.	Diff.
Metheniak	C_2H_3N	$(C_4H_4)H_4N_2$	123°	47°
Aetheniak	C_4H_5N	$(C_4H_4)_2H_2N_2$	170°	
Propeniak	C_6H_7N	$(C_4H_4)_3N_2$	210°	40°.

Hofmann analysirte das nach dem Verfahren von Cloëz dargestellte salzs. Metheniak (mit dem S. 344 angeführten Resultat) und stellt dafür die Formel $C_4H_{10}N_2Cl_2 = C_4H_8N_2, 2HCl$ als seiner Analyse mehr entsprechend auf. Die durch ein Alkali aus dem salzs. Salz abgeschiedene Base enthält die Elemente des Wassers, welche auch bei wiederholter Destillation über wasserfreien Baryt nicht eliminirt werden können. Hofmann findet dafür die Formel $C_4H_{10}N_2O_2$. Er hält es für wahrscheinlich, dafs das Aetheniak

(1) Behandelt man, nach Müller, Trimercuramin NHg_3 mit Methyl-, Aethyl- oder Amyljodür, so entstehen ebenfalls solche Quecksilberverbindungen; so mit Jodäthyl gelbe Krystalle der in Weingeist ziemlich leicht löslichen, von Wasser nicht zersetzbaren Verbindung $N(C_4H_5)_4, J + 3HgJ$. — (2) Compt. rend. XLVI, 255; Instit. 1858, 48; Chem. Gaz. 1858, 155; Phil. Mag. [4] XVI, 309; Chem. Centr. 1858, 323. — (3) Jahresber. f. 1853, 468.

Basen aus Chlor- u. Bromäthylen.

Diäthylendiamin, das Propeniak Triäthylendiamin ist. Diese werden nach seiner Angabe durch Bromäthylen rasch angegriffen, unter Bildung eines neuen nicht flüchtigen Körpers, welcher wahrscheinlich das vierte Glied der Reihe, das Tetraäthylendiammonium enthält.

S. Cloëz (1) sucht die von ihm für die vorstehenden Basen aufgestellten Formeln aufrecht zu erhalten. Er führt an, dafs sich nach Hofmann's (durch die Gleichung: $C_{2n}H_{2m}Cl_2 + 2 NH_3 = C_{2n}H_{2m}(NH_2)_2, 2 HCl$ ausgedrückten) Vorstellung über die Entstehung dieser Basen kein Chlorammonium erzeugen könne, während die Erfahrung zeige, dafs der Vorgang vielmehr der Gleichung: $C_{2n}H_{2m-1}Cl, HCl + 2 NH_3 = C_{2n}H_{2m-1}(NH_2), HCl + NH_3, HCl$ entspreche. Durch die secundäre Wirkung der gebildeten Base auf noch unzersetztes Chloräthylen werde die Reaction complicirter, unter Bildung mehrerer, weniger flüchtiger und schwierig zu trennender Körper. Das Formyliak (Formenamin, Metheniak) entstehe durch eine spaltende Wirkung der Wärme. Die von Cloëz und von Hofmann ausgeführten Analysen des salzs. Formyliaks (Aethylendiamins) sowie der freien Base gaben folgende Zahlen:

Salzs. Salz	gefunden im Mittel		berechnet	
	Cloëz	Hofmann	C_2H_4NCl	$C_4H_{10}N_2Cl_2$
Kohlenstoff	17,56	17,87	18,32	18,04
Wasserstoff	7,39	7,55	6,11	7,52
Stickstoff	20,47	—	21,37	21,06
Chlor	53,62	53,17	54,20	53,83.

Freie Base	gefunden		berechnet	
	Cloëz	Hofmann	C_2H_4NO	$C_4H_{10}N_2O_2$
Kohlenstoff	31,120	30,67	31,58	30,76
Wasserstoff	12,777	12,97	10,52	12,82
Stickstoff	35,800	36,32	36,84	35,90
Sauerstoff	20,303	20,04	21,06	20,52.

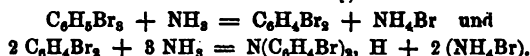
(1) Compt. rend. XLVI, 344; J. pr. Chem. LXXIV, 84.

Obwohl Cloëz geltend macht, dafs er für beide Körper weniger Wasserstoff erhalten habe, als die von Hofmann aufgestellte Formel verlangt, so ist doch nicht zu verkennen, dafs diese Analysen für letztere sprechen. Als Hauptstütze für seine Formeln führt Cloëz die von ihm ermittelte Dampfdichte der freien Base an. Er fand dafür die Zahl 1,427; für eine Condensation auf 4 Vol. berechnet sie sich nach der Formel C_2H_4NO zu 1,315, während sie sich nach der Formel $C_4H_{10}N_2O_2$ zu 2,699 berechnet. — Cloëz erwähnt noch vorläufig, dafs auch die Bromüre von Propylen, Butylen, Amylen und Caprylen mit einer alkoholischen Ammoniaklösung basische, von ihm später zu beschreibende Verbindungen erzeugen, und dafs die Resultate verschieden seien, je nachdem man Brompropylen anwende, wozu das Gas aus Amylalkohol, oder solches, das nach dem Verfahren von Berthelot bereitet sei. Chloroform oder Bromoform setzen sich mit Ammoniak um, unter Bildung von Chlor- oder Brom-Ammonium und von Cyanammonium nach der Gleichung : $C_2HBr_3 + 5 NH_3 = 3(NH_4Br) + NH_4Cy$.

M. Simpson (1) hat die Einwirkung von Ammoniak auf Tribromallyl untersucht. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Vol. Tribromallyl und 6 Vol. einer Lösung von Ammoniak in schwachem Weingeist 10 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade, so scheidet sich viel Bromammonium ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit setzt auf Zusatz von viel Wasser ein schweres Oel ab, welches eine neue Base ist. Nach dem Waschen mit Wasser löst man dieselbe in Salzsäure, verdampft zur Trockne, verdampft die Auflösung nach der Abscheidung einer Spur ölartiger Materie von Neuem und behandelt das Salz dann mit Aether, worin es kaum löslich ist. Die Analyse der so gereinigten Ver- Base aus Tribromallyl.

(1) Compt. rend. XLVI, 785; Instit. 1858, 160; J. pr. Chem. LXXIV, 187; Chem. Centr. 1858, 541.

Base aus Tribromallyl. bindung führte zu Zahlen, aus welchen Simpson die Formel $N\left\{\begin{matrix}C_6H_5Br\\C_6H_5Br\end{matrix}\right\}Cl$ berechnet, wonach sie Chlorammonium wäre, worin je 2 Aeq. Wasserstoff durch das zweiatomige Radical C_6H_5Br ersetzt sind. Die Verbindung ist vollkommen neutral, schwach gelblich, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether, der Geschmack ist eigenthümlich süfs und aromatisch. Durch Kali oder Ammoniak wird die Base als ölartiges Liquidum ausgefällt, welches schwach alkalisch reagirt, aber weder Kupfer- noch Silbersalze fällt. In Säuren ist sie leicht löslich. — In einer späteren Mittheilung (1) giebt Simpson an, er habe gefunden, dafs die Base 1 Aeq. Wasserstoff enthalte, welcher durch ein organisches Radical vertretbar sei. Er giebt der Chlorverbindung jetzt die Formel $N(C_6H_4Br)_2H_2Cl$, wonach sie Chlorammonium wäre, worin 2 At. Wasserstoff durch das einatomige Radical C_6H_4Br ersetzt sind. Die Bildung der Base erklärt er durch die Gleichungen :



$$C_6H_5Br_3 + NH_3 = C_6H_4Br_2 + NH_4Br \text{ und}$$
$$2\,C_6H_4Br_2 + 3\,NH_3 = N(C_6H_4Br)_2,\,H + 2\,(NH_4Br).$$

Das Platindoppelsalz des Dibromallylammoniumchlorürs, $N,(C_6H_4Br)_2, H_2, Cl, PtCl_2$, ist orangegelb und in absolutem Alkohol fast unlöslich. Die durch Kali aus dem salzs. Salz abgeschiedene Base, das *Dibromallylamin*, $N, (C_6H_4Br)_2, H$, ist ölartig und bildet nur amorphe Salze. Mit überschüssigem Jodäthyl im Wasserbad erhitzt entsteht ein dickes, halbkrystallinisches Oel, aus dessen wässeriger Lösung Kali eine ölartige Base, das *Aethyldibromallylamin*, $N, (C_6H_4Br)_2, C_4H_5$, abscheidet. Sie schmeckt brennend, riecht lauchartig, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren, reagirt alkalisch und fällt Kupferoxyd aus seinen Salzen. — Erhitzt man die (mit Tribromallyl isomere) Verbindung C_6H_5Br, Br_2 (2) mit alkoholischer Ammoniaklösung, so entsteht ebenfalls

(1) Compt. rend. XLVII, 270; ausführlicher Phil. Mag. [4] XVI, 257; Ann. Ch. Pharm. CIX, 362; daraus im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 366. — (2) Die Bromverbindung des gebromten Propylens.

Bromammonium, aber weniger als bei dem vorhergehenden Versuch. Durch Wasser wird aus der alkoholischen Flüssigkeit ein ölartiger, in Salzsäure ganz unlöslicher Körper abgeschieden, dessen Siedepunkt (107 bis 120°) weit niedriger liegt, als der der angewendeten Bromverbindung; in der Zusammensetzung ist er aber kaum davon verschieden. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen annähernd der Formel $C_{12}H_9Br_5$ oder $C_6H_4Br_2 + C_6H_5Br_3$.

Kyanäthin.

Nach einer Vermuthung von A. W. Hofmann (1) ist das von Kolbe und Frankland entdeckte Kyanäthin (2), $C_{18}H_{15}N_3$, ein dreiatomiges Ammoniak, $N_3(C_6H_5)_3$, worin die 9 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. des dreiatomigen Radicals des Glycerins vertreten sind.

Base aus Aldehyd-Ammoniak.

W. Heintz und J. Wislicenus (3) haben, wie schon vorläufig im Jahresber. f. 1857, 388 erwähnt, die aus Aldehyd-Ammoniak durch Einwirkung höherer Temperatur entstehende Base, mit der sich schon Babo (vgl. daselbst, 387) beschäftigte, untersucht. Erwärmt man Aldehyd-Ammoniak in einem Kolben mit aufrechtstehendem Condensationsrohr einige Zeit im Wasserbad, so erhält man, unter Entweichen von Ammoniak, als Rückstand eine syrupdicke, braune, bitter schmeckende Masse, welche zuletzt hart, brüchig und harzartig wird. Sie ist die neue Base, $C_{16}H_{13}NO_2 = N(C_4H_3)_4O + HO$, im unreinen Zustande. Heintz und Wislicenus nennen sie *Tetrelallylammoniumoxydhydrat* (4). Zu ihrer Reindarstellung wird sie in Schwefelsäure gelöst, das schwefels. Salz durch starken Alkohol gefällt, dieses in Wasser gelöst und mit Aetzkali vermischt. Die niederfallenden braunen Flocken löst man nach dem Abfiltriren in Alkohol, leitet durch diese Lösung einen Strom von Kohlensäure, verdampft und behandelt mit absolutem Al-

(1) In der S. 348 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 650. — (3) Berl. Acad. Ber. 1858, 520; J. pr. Chem. LXXVI, 116; Chem. Centr. 1859, 61; Instit. 1859, 154; Rép. chim. pure I, 312; ausführlich Pogg. Ann. CV, 577. — (4) Weil das aus dem Elayl ableitbare und dem Allyl homologe Radical enthaltend.

Base aus Aldehyd-Ammoniak.

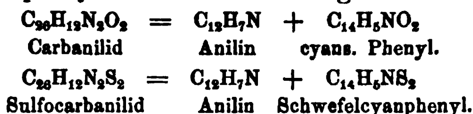
kohol. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens hinterläfst die alkoholische Lösung die reine Base als amorphe, bitter schmeckende, spröde Masse, deren Farbe im durchfallenden Lichte rothbraun, im reflectirten dunkler mit einem Stich ins Violette ist. Das Pulver ist gelbbraun. Sie ist in Wasser schwer löslich, in Aether unlöslich, mit Alkohol in jedem Verhältnifs mischbar. Die Lösung reagirt schwach alkalisch. Bei 180° zersetzt sich die Base nach vorhergehendem Schmelzen in brenzliche, Ammoniak und basische ölartige Körper enthaltende Producte. Sie bildet mit Säuren, Kohlensäure ausgenommen, Salze, welche meist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in absolutem Alkohol sind. Das salzs. Salz, $N(C_4H_3)_4Cl + HO$, ist eine unkrystallisirbare, sehr hygroscopische Masse von tief dunkelbrauner, ins Violette spielender Farbe; das Platindoppelsalz, $N(C_4H_3)_4Cl + PtCl_2$ (bei 150°), ist ein gelbbrauner amorpher Niederschlag. Das Golddoppelsalz ist ähnlich, aber beim Kochen reducirbar. Das neutrale schwefels. Salz, $N(C_4H_3)_4O, SO_3$, entsteht als brauner flockiger Niederschlag, wenn man die alkoholische Lösung der Base unvollständig mit Schwefelsäure sättigt, welche mit Alkohol verdünnt ist. Bei überschüssiger Säure fällt das ebenfalls braune saure Salz, $2[N(C_4H_3)_4O] + HO + 3SO_3$, nieder; beide sind leichtlöslich in Wasser und unlöslich in Alkohol und Aether. Das in analoger Weise dargestellte neutrale oxals. Salz, $2[N(C_4H_3)_4O] + C_4O_6$, ist ebenfalls ein flockiger brauner Niederschlag; das saure Salz ist eine schwarzbraune amorphe, hygroscopische und in Alkohol lösliche Masse. Auch mit Weinsäure bildet die Base ein in Alkohol unlösliches dunkelbraunes neutrales Salz; die gerbs. Verbindung ist rothbraun und auch in Wasser unlöslich.

Anilin.

Carbanilid (Diphenylcarbamid) und Sulfocarbanilid (Diphenylsulfocarbamid) spalten sich nach A. W. Hofmann (1)

(1) Compt. rend. XLVII, 422; Ann. ch. phys. [3] LIV, 200; London R. Soc. Proc. IX, 274; Chem. Gaz. 1858, 358; Phil. Mag. [4] XVII, 68; Chem. Centr. 1858, 756.

durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure, Chlorzink oder auch Salzsäure in Anilin und cyans. Phenyl oder Schwefelcyanphenyl nach den Gleichungen : Anilin.



$$C_{26}H_{12}N_2O_2 = C_{12}H_7N + C_{14}H_5NO_2$$
Carbanilid — Anilin — cyans. Phenyl.

$$C_{26}H_{12}N_2S_2 = C_{12}H_7N + C_{14}H_5NS_2$$
Sulfocarbanilid — Anilin — Schwefelcyanphenyl.

Diese Spaltungen sind denen des Harnstoffs in Ammoniak und Cyansäure und des Schwefelcyanammoniums in Ammoniak und Schwefelcyanwasserstoff analog. Das schwierig zu erhaltende Carbanilid läfst sich zu diesem Versuch durch Oxanilid ersetzen, welches letztere (vgl. auch S. 355) bei der ersten Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure unter Entwickelung von Kohlenoxyd in Carbanilid übergeht. Das als Anilocyansäure von Hofmann schon früher (1) beschriebene cyans. Phenyl zeigt die merkwürdige Eigenschaft, dafs es mit auch nur einem Tropfen von Triäthylphosphin versetzt unter Wärmeentwickelung zu einer Masse erstarrt, welche sich leicht in kochendem Alkohol löst und daraus beim Erkalten in rectangulären Tafeln von *cyanurs. Phenyl* krystallisirt (2). — Das Schwefelcyanphenyl bildet sich leicht bei der Destillation des Sulfocarbanilids mit wasserfreier Phosphorsäure. Nochmals über letztere rectificirt bildet es ein farbloses, durchsichtiges Liquidum von 1,135 spec. Gew. bei 15°,5 und dem Siedepunkt von 222° bei 0m,762. Der Geruch erinnert an den des Senföls; es ist in der That das Senföl der Phenylreihe. Es ist mit Wasser und selbst mit Salzsäure ohne Veränderung destillirbar; von Alkalien wird es dagegen sehr leicht zersetzt. Alkoholische Kalilösung verwandelt es in Sulfocarbanilid und dann in Carbanilid. Mit Anilin langsam erhitzt erstarrt es zu Sulfocarbanilid : $C_{14}H_5NS_2 + C_{12}H_7N = C_{26}H_{12}N_2S_2$. Mit Ammoniak liefert es, nach der Gleichung $C_{14}H_5NS_2 + NH_3 = C_{14}H_8N_2S_2$, das in Nadeln krystallisirende Phenylsulfocarbamid, das

(1) Jahresber. f. 1849, 368. — (2) Vgl. S. 385.

Anilin. Thiosinamin der Phenylreihe, mit welchem es auch die Eigenschaften einer schwachen Base theilt. Es bildet mit Schwefelsäure oder Salzsäure keine bestimmten Verbindungen; das Platindoppelsalz hat die Formel $C_{14}H_8N_2S_2$, HCl + $PtCl_2$. In der Siedehitze mit salpeters. Silberoxyd behandelt tauscht das Phenylsulfocarbamid seinen Schwefelgehalt gegen Sauerstoff aus und verwandelt sich in Phenylcarbamid. Das Schwefelcyanphenyl verbindet sich leicht mit zusammengesetzten Ammoniaken. Mit Naphtylamin erstarrt es fast augenblicklich zu *Phenylnaphtylsulfocarbamid*: $C_{14}H_5NS_2 + C_{20}H_9N = C_{34}H_{14}N_2S_2 = N_2, C_2S_2, C_{20}H_7, C_{12}H_5, H_2$, welches dem analog constituirten Diphenylsulfocarbamid in seinen Eigenschaften nahe steht. Es ist isomer oder identisch mit dem von V. Hall dargestellten Phenylnaphtylsulfocarbamid (1), in Alkohol und Aether schwer löslich und krystallisirt daraus in Blättchen.

Nach Versuchen von A. Matthiessen (2) bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin stets

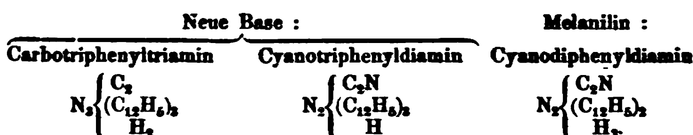
(1) Rohes Naphtylamin (aus unreinem Nitronaphtalin durch Behandlung mit Eisen und Essigsäure erhalten) verwandelt sich, nach V. Hall (Chem. Gaz. 1858, 477; Phil. Mag. [4] XVII, 304); durch Digestion mit Schwefelkohlenstoff in *Naphtylsulfocarbamid*, $C_{42}H_{16}N_2S_2 = N_2(C_{20}H_7)_2, H_2, C_2S_2$, und dieses liefert, mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt (nach der Gleichung $C_{42}H_{16}N_2S_2 = C_{20}H_9N + C_{20}H_7, C_2NS_2$), *Schwefelcyannaphtyl*, $C_{20}H_7, C_2NS_2$, als eine eigenthümlich riechende krystallinische, leicht schmelzbare Verbindung, welche leicht löslich in Alkohol und Aether, aber unlöslich in Wasser ist. Mit einer alkoholischen Lösung von Naphtylamin gekocht verwandelt es sich wieder in Naphtylsulfocarbamid, welches in Folge seiner Unlöslichkeit sich von dem Schwefelcyannaphtyl leicht trennen läfst. Mit Anilin erhitzt liefert das Schwefelcyannaphtyl das krystallinische *Phenylnaphtylsulfocarbamid*, $C_{34}H_{14}N_2S_2 = N_2, C_2S_2, C_{12}H_5, C_{20}H_7, H_2$ (vgl. oben). Naphtylcarbamid (durch Einwirkung von Kali auf die entsprechende Schwefelverbindung oder durch Destillation von oxals. Naphtylamin erhalten) wird durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure ebenfalls zersetzt. Unter den Destillationsproducten hat Hall eine geringe Menge von *cyans. Naphtyl*, $C_{22}H_7NO_2 = C_{20}H_7, C_2NO_2$, nachgewiesen; der gröfsere Theil des Naphtylcarbamids wird hierbei verkohlt. — (2) Chem. Gaz. 1858, 120; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 212.

zuerst Ammoniak, nach der Gleichung : $C_{12}H_5$, H, HN + H_2O_2 + NO_3 = $C_{12}H_6O_2$ + NH_3 + NO_3. Ammoniak und salpetrige Säure zerfallen dann in Stickgas und Wasser, und durch freie Salpetersäure wird, wie A. W. Hofmann schon angiebt, das Phenol in Nitrophenol umgewandelt. Diese Ammoniakbildung findet statt sowohl bei Behandlung von Anilin mit salpetriger Säure, als bei der Einwirkung von salpetrigs. Kali auf salzs. Anilin, oder bei dem Einleiten von Stickoxyd in eine Lösung des salpeters. Salzes. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylanilin vermuthet Matthiessen nach vorläufigen Versuchen die Bildung von Aethylamin. Anilin.

Zweifach-Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung auf Anilin; erhitzt man aber, nach A. W. Hofmann (1), ein aus 1 Vol. des ersteren und 3 Vol. Anilin bestehendes Gemenge etwa 30 Stunden lang auf 170 bis 180°, so erhält man je nach der Dauer der Einwirkung eine weiche oder feste schwärzliche Masse, von welcher sich ein Theil in Wasser löst, der andere ist darin unlöslich. Die wässerige Lösung giebt mit Kali einen ölartigen, viel unverändertes Anilin enthaltenden Niederschlag; durch Kochen mit verdünntem Kali von Anilin befreit, verwandelt er sich in ein zähes Oel, welches nach und nach krystallinisch und fest wird. Durch Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol wird dieser Körper vollkommen rein und weifs; eine prachtvoll carmoisinrothe Substanz bleibt in Lösung. — Der in Wasser unlösliche Antheil der schwärzlichen Masse löst sich leicht in Salzsäure; Alkalien fällen aus dieser Auflösung ein schmutzigrothes, in Alkohol mit carmoisinrother Farbe lösliches amorphes Pulver, welches zum gröfsten Theil aus demselben färbenden Stoff besteht, welcher die

(1) Compt. rend. XLVII, 492; Ann. ch. phys. [3] LIV, 214; London R. Soc. Proc. IX, 284; Chem. Gaz. 1858, 378; Phil. Mag. [4] XVII, 131; Chem. Centr. 1858, 868.

Anilin. krystallinische Substanz begleitet; andererseits ist diese letztere bisweilen ebenfalls in dem in Wasser unlöslichen Antheil enthalten. Der krystallinische Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und krystallisirt aus heifsem Alkohol in vierseitigen verlängerten Tafeln. Er ist eine bestimmt ausgesprochene Base, welche sich leicht in Säuren löst und daraus durch Alkalien als blendendweifses krystallinisches Pulver gefällt wird. Diese Base hat nach der Analyse die Formel $C_{38}H_{17}N_3$; das salzs. Salz, $C_{38}H_{17}N_3, HCl$, ist schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Salzsäure und krystallisirt aus der heifsen Lösung der Base in einer unzureichenden Menge verdünnter Salzsäure. Das in Salzsäure ebenfalls sehr leicht lösliche Platinsalz hat die Formel $C_{38}H_{17}N_3, HCl, PtCl_2$. Hofmann drückt die Bildung der Base aus Anilin und Zweifach-Chlorkohlenstoff durch die Gleichung : $6(C_{12}H_7N) + C_2Cl_4 = C_{38}H_{17}N_3, HCl + 3(C_{12}H_7N, HCl)$ aus. Sie läfst sich betrachten als ein Triamin, abgeleitet von 3 Aeq. Anilin, oder als ein dem Melanilin sehr nahe verwandtes Diamin, wie diefs durch die nachstehenden Formeln verdeutlicht wird :



Neue Base :		Melanilin :
Carbotriphenyltriamin	Cyanotriphenyldiamin	Cyanodiphenyldiamin
$N_3\left\{\begin{matrix}C_2\\(C_{12}H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right.$	$N_2\left\{\begin{matrix}C_2N\\(C_{12}H_5)_3\\H\end{matrix}\right.$	$N_2\left\{\begin{matrix}C_2N\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right.$

Die S. 354 f. als Diäthylendiphenyldiamin und Formyldiphenyldiamin beschriebenen Basen würden sich dann als Diamine der neuen Base und dem Melanilin anschliefsen, wenn in der That Cyan in denselben enthalten ist.

A. W. Hofmann (1) hat die Angaben von Natanson (2) über das Verhalten des Anilins zu Chloräthylen einer näheren Prüfung unterzogen. Er findet, dafs bei An-

(1) Compt. rend. XLVII, 452; London R. Soc. Proc. IX, 277; Chem. Gaz. 1858, 373; Phil. Mag. [4] XVII, 66; Ann. ch. phys. [3] LIV, 206. — (2) Jahresber. f. 1856, 528.

wendung von Bromäthylen sich aufser Anilinsalz die bromwasserstoffs. Salze von drei neuen Basen bilden, von denen eine in kaltem Alkohol lösliche und eine andere selbst in kochendem Alkohol unlösliche sich nur in sehr geringer Menge erzeugen; die dritte, als Hauptproduct auftretende, ist das *Aethylenphenylamin*, $C_{16}H_9N$, und entsteht nach der Gleichung: $2 C_{12}H_7N + C_4H_4Br_2 = C_{12}H_7N, HBr + C_{16}H_9N, HBr$. Diese krystallisirbare Base ist weifs, geruch- und geschmacklos, wenig löslich in kochendem, unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether. Sie bildet mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure deutlich krystallisirbare Salze, schmilzt bei 148° und siedet gegen 300°, indem sich ein grofser Theil zersetzt. Das salzs. Salz ist $C_{16}H_9N, HCl$, das Platindoppelsalz $C_{16}H_9N, HCl, PtCl_2$. — Bromäthylen wirkt selbst bei 100 bis 150° nicht weiter auf Aethylenphenylamin ein; Jodmethyl erstarrt dagegen, mit demselben einige Stunden auf 100° erwärmt, zu einer harzartigen Masse. Entfernt man durch Destillation des rohen Products mit Wasser das Jodmethyl, dann durch längeres Waschen mit Wasser das jodwasserstoffs. Aethylenphenylamin, dann endlich durch wiederholtes Krystallisiren aus kochendem Wasser, zuletzt aus schwachem Weingeist das unverbundene Aethylenphenylamin, so erhält man ein gelbliches krystallisirtes Salz, welches bei 100° getrocknet die Formel $C_{34}H_{21}N_2J = 2(C_{16}H_9N), C_2H_3J$ hat. Durch Behandlung dieser Jodverbindung mit Silberoxyd erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften der Ammoniumbasen besitzt; mit Salzsäure gesättigt liefert sie mit Platinchlorid einen amorphen, blafsgelben Niederschlag von der Formel $C_{34}H_{21}N_2Cl, PtCl_2 = 2(C_{16}H_9N), C_2H_3Cl, PtCl_2$. — Mit Jodäthyl liefert das Aethylenphenylamin die analoge Verbindung $C_{36}H_{23}N_2J = 2(C_{16}H_9N), C_4H_5J$, welche in kochendem Wasser weniger löslich ist, in gelblichweifsen Nadeln krystallisirt und bei 100° schmilzt. Gegen Silberoxyd, Salzsäure und Platinchlorid verhält sie sich genau wie die Methylverbindung. — Gestützt auf diese Thatsachen

Anilin.

Anilin. hält es Hofmann für wahrscheinlich, dafs das Aethylenphenylamin ein zweiatomiges Ammoniak, ein Diamin von der Formel $C_{32}H_{18}N_2$ und defshalb als *Diäthylendiphenyldiamin* zu bezeichnen sei. Er zeigt, dafs die Fähigkeit dieser dann 2 At. Salzsäure aber nur 1 At. Jodmethyl oder Jodäthyl bindenden Base in dem Chinin mit der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$ ihr Analogon finde; für die zweiatomige Natur spreche aufserdem ihre Zersetzbarkeit in der Wärme. Hofmann erwähnt ferner noch vorläufig, dafs die neben Aethylenphenylamin entstehenden beiden anderen Basen mit diesem gleich zusammengesetzt seien und dafs die in Alkohol leicht lösliche Base wahrscheinlich $C_{16}H_9N$, die darin unlöliche $C_{48}H_{27}N_3$ sei.

Chloroform wirkt nach Hofmann (1) auf Anilin bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; erhitzt man aber gleiche Volume beider in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180 bis 190°, so erstarrt die Mischung bald und die braune krystallinische Masse enthält die salzs. Salze von Anilin und einer neuen Base. Durch Waschen des rohen Products auf einem Filter mit destillirtem Wasser entzieht man ihm das salzs. Anilin; so wie die ablaufende Flüssigkeit mit Kali einen Niederschlag giebt, welcher Neigung zeigt, fest zu werden oder krystallinisch ist, behandelt man den Rückstand mit lauem (nicht mit kochendem) Wasser und fällt das Filtrat mit Kali oder mit Ammoniak. Der so erhaltene krystallinische Niederschlag wird mit Wasser zur Entfernung jeder Spur des Alkalis ausgewaschen und mehrmals aus schwachem Weingeist umkrystallisirt. Die Base hat die Formel $C_{26}H_{12}N_2 = N_2, (C_2H), (C_{12}H_5)_2, H$; sie entsteht nach der Gleichung: $4(C_{12}H_7N) + C_2HCl_3 = C_{26}H_{12}N_2, HCl + 2(C_{12}H_7N, HCl)$, indem in 2 Aeq. Anilin 3 Aeq. Wasser-

(1) Compt. rend. XLVII, 352; Instit. 1858, 287; Phil. Mag. [4] XVI, 532; Chem. Gaz. 1858, 259; Ann. ch. phys. [3] LIV, 197; Chem. Centr. 1858, 928.

stoff durch das dreiatomige Radical C_2H substituirt werden. Hofmann nennt die Base defshalb *Formyldiphenyldiamin.* Sie bildet ein weifses krystallinisches, bisweilen schuppiges Pulver, welches stets einen Stich ins Gelbliche zeigt. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; aus den heifsen Lösungen wird sie durch Wasser als ein Oel abgeschieden, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. In Säuren ist die Base leicht löslich und bildet damit meist krystallisirbare, indessen nicht sehr beständige Salze, deren Lösungen durch Kali und Ammoniak gefällt werden. Das salzs. Salz hat die Formel $C_{26}H_{12}N_2$, HCl; das Platindoppelsalz ist $C_{26}H_{12}N_2$, HCl, $PtCl_2$.

N. Zinin (1) hat gefunden, dafs oxals. Naphtylamin in der Wärme analoge Zersetzungsproducte liefert, wie oxals. Anilin. So wie letzteres, nach Gerhardt (2), beim Schmelzen in Oxanilid und Formanilid übergeht, so ersteres in Oxanaphtalid und in Formonaphtalid. Das von Delbos (3) hierbei beobachtete Carbonaphtalid (Naphtalidamcarbamid) ist nach Zinin ein secundäres, aus dem Oxanaphtalid entstehendes Zersetzungsproduct. — Saures und neutrales oxals. Naphtylamin liefern beim Erhitzen unter denselben Erscheinungen gleiche Producte, nur bildet sich bei Anwendung des neutralen Salzes mehr freies Naphtylamin und mehr Oxanaphtalid. Das gut getrocknete saure Salz schmilzt bei etwa 200° und entwickelt unter Aufblähen neben viel Wasserdampf ein aus 1 Vol. Kohlenoxyd und 2 Vol. Kohlensäure bestehendes Gas. Der geschmolzene, etwa $^2/_3$ des angewendeten Salzes betragende Rückstand erstarrt beim Erkalten strahlig-krystallinisch. Beim Behandeln mit Weingeist löst sich ein Theil, das Formonaph- Naphtylamin.

(1) Petersb. Acad. Bull. XVI, 282; J. pr. Chem. LXXIV, 376; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 228. — (2) Traité de chim. org. III, 89; vgl. auch die Angabe von Piria (Jahresber. f. 1855, 540), nach welcher reines oxals. Anilin nur Oxanilid liefert. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 610.

Naphtylamin. talid; ungelöst bleibt das auch in kochendem Weingeist schwer lösliche, in Wasser unlösliche *Oxanaphtalid*, $N_2, C_4O_4, (C_{20}H_7)_2, H_2$. Es ist schwer zersetzbar durch verdünnte wässerige Kalilauge und durch starke Säuren (Salpetersäure ausgenommen); beim Kochen mit concentrirter oder mit weingeistiger Kalilauge zerfällt es in Naphtylamin und Oxalsäure. Es schmilzt bei etwa 200° und zerfällt bei stärkerer Hitze in Kohlenoxyd und Carbonaphtalid, welches sich durch Auskochen mit Weingeist vom Oxanaphtalid trennen läfst, sofern es darin noch schwerer löslich ist als dieses. — Aus der oben erwähnten weingeistigen Lösung krystallisirt beim Erkalten das *Formonaphtalid*, $N, C_2HO_2, C_{20}H_7, H$, in langen weifsen, in heifsem Wasser leicht löslichen Nadeln. Es wird an feuchter Luft roth, schmilzt bei 102° und destillirt unverändert. Es wird durch Alkalien und Säuren beim Kochen leicht in Naphtylamin und Ameisensäure zersetzt.

Durch Behandlung von salzs. Naphtylamin mit salpetrigs. Kali erhält man unter Entwickelung von Stickgas eine poröse braune, in Wasser unlösliche Masse, welche an Alkohol und Aether einen rothen, durch Säuren violett werdenden und von Church u. Perkin (1) untersuchten Farbstoff abgiebt. Nach der Behandlung mit Alkohol und Aether bleibt ein ziemlich voluminöser braunschwarzer Rückstand, der keinen Stickstoff mehr enthält und in Säuren wie in Alkalien unlöslich ist. Nach der Angabe von P. Schützenberger u. E. Willm (2) löst sich dieser Körper in concentrirter Schwefelsäure mit dunkel-indigblauer Farbe; durch Wasser wird er unverändert wieder ausgefällt. Die genannten Chemiker nennen ihn *Naphtulmin* und fanden bei seiner Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{20}H_6O_4$ entsprechen.

Phtalamin. Schützenberger u. Willm (3) haben ferner gefunden, dafs das aus Nitronaphtalin durch essigs. Eisenoxydul

(1) Jahresber. f. 1856, 608. — (2) Compt. rend. XLVI, 894; Instit 1858, 168; J. pr. Chem. LXXIV, 75. — (3) Compt. rend. XLVII, 82. J. pr. Chem. LXXV, 117; Chem. Centr. 1858, 658.

dargestellte Naphtylamin ein Gemenge zweier Basen ist, welche sich in der Löslichkeit ihrer schwefels. Salze unterscheiden; beide Salze krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen und werden durch Behandlung des rohen Productes mittelst Schwefelsäure erhalten. Das in Wasser schwerer lösliche Salz ist schwefels. Naphtylamin, $C_{20}H_9N,SO_3,HO + 2HO$; das löslichere Salz hat die Formel $C_{16}H_9NO_4,SO_3,HO+2HO$. Schützenberger u. Willm nennen die darin enthaltene Base *Phtalamin*. Sie wird durch Ammoniak in öligen Tropfen ausgefällt, welche schwerer sind als Wasser und den Geschmack des Naphtylamins besitzen; ihre Salze röthen sich weniger leicht an der Luft. Erhitzt man Phtalamin mit Jodäthyl auf 100°, so erstarrt die Flüssigkeit nach einigen Minuten zu einer blätterigen Masse von Jodäthylphtalamin, $C_{16}H_8(C_4H_5)NO_4J$; die durch Ammoniak aus dieser Verbindung ausgeschiedene Base ist ölartig, bei etwa 300° flüchtig und an der Luft veränderlich.

Chinolin.

Erhitzt man nach C. G. Williams (1) trockenes Chinolin aus Cinchonin (2) mit Platinchlorür zum Sieden, so bildet sich ein blafsgelbes Pulver, welches fast unlöslich in Wasser aber löslich in überschüssigem Chinolin ist. Säuren fällen es wieder aus dieser Lösung, aber mit veränderter Zusammensetzung. Die blafsgelbe (ursprüngliche) Verbindung hat nach dem 37,56 pC. betragenden Platingehalt die Formel $C_{18}H_7N, PtCl$, oder verdoppelt $N_2(C_{36}H_{18}Pt)H + PtCl_2$, wonach sie das Platinsalz des Diplatosochinolins wäre. Die durch Salzsäure aus der Auflösung in Chinolin ausgefällte, ebenfalls gelbe Verbindung ist das salzs. Salz dieser Base, $C_{18}H_7N,PtCl+HCl$; durch Kochen mit Chinolin wird der ursprüngliche Körper reproducirt. — Auch Piperin bildet unter denselben Umständen und unter energischer Einwirkung ein gelbes, in viel kochendem Wasser lösliches Pul-

(1) Chem. Gaz. 1858, 346; J. pr. Chem. LXXVI, 251. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 548.

ver, dessen Platingehalt (45,53 pC.) der Formel $C_{10}H_{11}N, PtCl$ entspricht. Williams schliefst hieraus, dafs diese Basen sich gegen Platinchlorür dem Ammoniak analog verhalten.

Nicotin. J. Schiel (1) beschreibt einen Apparat zur Untersuchung von Tabak auf den Gehalt an Nicotin.

Amarin. A. Borodine (2) hat Untersuchungen angestellt in der Absicht, den Unterschied in der Constitution der Hydramide und der mit ihnen isomeren Basen festzustellen. Dieser Unterschied ist nach ihm in den Atomgruppen zu suchen, welche in beiden Klassen von Verbindungen an der Stelle von Wasserstoff im Ammoniak stehen. Sind in den Hydramiden, wie Borodine annimmt, zweiatomige Gruppen enthalten, so war es wahrscheinlich, dafs in den isomeren Basen die Nachweisung einatomiger Gruppen gelingen würde. Borodine suchte, um zur Entscheidung hierüber Anhaltspunkte zu gewinnen, zu bestimmen, wie viel Wasserstoffatome in den Hydramiden und wie viel in den isomeren Basen noch substituirt werden können; er wählte hierzu das Verhalten des Jodäthyls zu Hydrobenzamid und zu Amarin.

Erhitzt man 1 Aeq. Hydrobenzamid mit etwas mehr als 2 Aeq. Jodäthyl einige Stunden auf 80 bis 100°, so erhält man eine dunkelbraune terpentinartige Masse, welche fast stets mit nadelförmigen Krystallen von (secundär entstandenem) jodwasserstoffs. Amarin durchsetzt ist. Nach Entfernung des Jodäthyls durch gelindes Erwärmen löst man den Rückstand in Alkohol, vermischt die Lösung mit wenig Wasser, zur Ausfällung von Verunreinigungen, und fügt dann der klar abgegossenen Flüssigkeit mehr Wasser zu, bis fast die ganze Menge des Productes ausgeschieden

(1) Ann. Ch. Pharm. CV, 257; J. pr. Chem. LXXIV, 127; Dingl. pol. J. CXLVII, 455. — (2) Petersb. Acad. Bull. XVII, 88; Ann. Ch. Pharm. CX, 78; Chem. Centr. 1858, 923; Instit. 1858, 434.

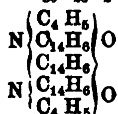
ist. Das niederfallende dicke rothbraune Oel wird, zur Abscheidung eines bisweilen beigemengten krystallinischen Körpers, durch Leinwand geprefst, dann wieder in Alkohol gelöst und die mit Thierkohle heifs behandelte Lösung im Wasserbade verdampft. Es bleibt ein zähes durchsichtiges Harz, welches sich leicht in Alkohol, nur wenig in heifsem Wasser und nicht in Aether löst. In Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe; die Lösung schwärzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Jod und schwefliger Säure. Auch beim Erhitzen für sich über 150° zersetzt sich der leicht schmelzbare harzartige Körper. Seine alkoholische Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag von Jodsilber; erhitzt man dieselbe Lösung mit überschüssigem Silberoxyd oder Bleioxydhydrat, so entsteht ebenfalls Jodsilber oder Jodblei, und das alkalisch reagirende, scharf und bitter schmeckende Filtrat liefert, mit Thierkohle entfärbt und verdampft, einen weichen, zähen, harzartigen Rückstand, aus dessen sich auf die Ermittelung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs beschränkenden Analyse Borodine die Formel $C_{50}H_{28}N_2O_2$ berechnet. Er betrachtet diesen Körper als eine Ammoniumbase, und zwar als sich von 2 At. Ammoniumoxyd in der Art ableitend, dafs 6 At. Wasserstoff in diesen durch 3 At. der zweiatomigen Gruppe $C_{14}H_6$, die anderen 2 At. Wasserstoff aber durch 2 At. Aethyl ersetzt sind; das Hydrobenzamid wäre dann ein Diamin, in welchem die 6 At. Wasserstoff durch $3 C_{14}H_6$ ersetzt sind (1). Amarin.

(1) In dem vorhergehenden Jahresbericht, S. 470 und 472, wurde besprochen, dafs Limpricht u. C. Wicke und A. Engelhardt das Hydrobenzamid als $N_2(C_{14}H_6)_3$, abgeleitet vom Typus N_2H_6 durch Substitution des zweiatomigen Radicals $C_{14}H_6$ an die Stelle von Wasserstoff, betrachten. Engelhardt (Petersb. Acad. Bull. XVII, 168; J. pr. Chem. LXXV, 378; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CX, 77; Chem. Centr. 1858, 859; Instit. 1859, 56) hat jetzt mitgetheilt, dafs bei mehrmonatlicher Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Chlorbenzol $C_{14}H_6Cl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur sich Krystalle von Hydrobenzamid ausscheiden, während gleichzeitig Chlorammonium gebildet wird

Amarin.

Ammoniumbase







Hydrobenzamid





Die neue Base (zu deren Darstellung statt des Silber- oder Bleioxyds auch Kali, wiewohl weniger vortheilhaft angewendet werden kann) ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Aether. Die alkoholische Lösung giebt mit salpeters. Silberoxyd einen an der Luft sich rasch bräunenden flockigen Niederschlag. Die Lösung in Schwefelsäure bräunt sich beim Erhitzen und entwickelt schweflige Säure. Mit Jodäthyl von Neuem behandelt giebt sich keine bestimmte Einwirkung mehr zu erkennen. Die durch Behandlung von Hydrobenzamid mit Jodäthyl entstehende, oben beschriebene Jodverbindung betrachtet Borodine als dem Oxyd $C_{50}H_{28}N_2O_2$ analog, also als $C_{50}H_{28}N_2J_2 = N_2(C_{14}H_6)_3(C_4H_5)_2J_2$. Erwärmt man eine alkoholische Lösung dieser Jodverbindung mit etwas überschüssigem schwefels. Silberoxyd und verdampft das durch Thierkohle entfärbte Filtrat im Wasserbad, so erhält man das entsprechende schwefels. Salz, $C_{50}H_{28}N_2O_2$, S_2O_6, als eine zähe harzartige, gegen 100° schmelzende, bei stärkerer Hitze sich zersetzende Masse. Dieses Salz ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol; die alkoholische Lösung giebt mit Kali schwefels. Kali, während der Körper $C_{50}H_{28}N_2O_2$ gelöst bleibt. In ähnlicher Weise erhält man durch Zersetzung der Jodverbindung mit salpeters. Silberoxyd das salpeters. Salz und aus diesem durch essigs. Kali in alkoholischer Lösung das essigs. Salz; beide sind harzartige Massen, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich.

($3\,C_{14}H_6Cl_2 + 8\,NH_3 = N_2(C_{14}H_6)_3 + 6\,NH_4Cl$). Die früheren Erfahrungen über das Verhalten des Chlorbenzols zu Ammoniak vgl. Jahresber. f. 1857, 467.

Eine Mischung von 1 Aeq. Amarin mit etwas mehr als 1 Aeq. Jodäthyl verwandelt sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 80 bis 100° in eine feste gelbe, in heifsem 60procentigem Alkohol leicht lösliche Masse. Die rothbraune (1) Lösung giebt bei freiwilligem Verdunsten zuerst weifse seideartige, lange, concentrisch oder fächerförmig gruppirte Nadeln von jodwasserstoffs. Amarin, später dicke schiefrhombische, manchmal an den Enden zugeschärfte, gewöhnlich gelblich gefärbte Prismen, welche durch Auslesen von den vorhergehenden Krystallen getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Diese Prismen bestehen aus jodwasserstoffs. Diäthylamarin, $C_{42}H_{16}(C_4H_5)_2N_2$, HJ; sie sind nach der Gleichung : $2 C_{42}H_{18}N_2 + 2 C_4H_5J = C_{42}H_{18}N_2, HJ + C_{42}H_{16}(C_4H_5)_2N_2, HJ$ entstanden. Das jodwasserstoffs. Diäthylamarin bildet grofse, das Licht stark brechende Krystalle. Es ist viel leichter in Wasser und in Alkohol löslich, als das entsprechende Amarinsalz und fast unlöslich in Aether. Die Lösung in heifsem Alkohol bleibt beim Erkalten leicht übersättigt. Es schmilzt zwischen 200 und 210° zu einer öligen, zwischen 160 und 150° amorph erstarrenden Flüssigkeit; bei stärkerer Hitze wird es zersetzt. Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung dieses Salzes mit Kali erhält man Jodkalium und Diäthylamarin, $C_{50}H_{26}N_2 = C_{42}H_{16}(C_4H_5)_2N_2$. Diese Base krystallisirt leicht in schief-rhombischen Prismen, ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether. Sie schmilzt zwischen 110 und 115° und erstarrt erst bei Amarin.

(1) Die rothbraune Färbung rührt von einer kleinen Menge eines Körpers her, welcher in glänzenden granatrothen rhombischen Prismen krystallisirt; derselbe ist weniger löslich als die dicken Prismen, leichter löslich als die seideartigen Nadeln, die sich aus derselben Lösung abscheiden. Nach der Ausscheidung dieses Körpers, der in Alkalien unlöslich ist, durch Alkalien zersetzt wird und nach Borodine's Angabe Dreifach-Jodäthyl ist, zeigt die Flüssigkeit nur noch gelbliche Färbung.

Amarin. 70°. Das salzs. Diäthylamarin, $C_{42}H_{16}(C_4H_5)_2N_2, HCl$, bildet dicke schief-rhombische Prismen, ist sehr leicht löslich in Alkohol und auch in heifsem Wasser, nicht in Aether. Mit Quecksilberchlorid bildet es ein weifses pulveriges, mit Platinchlorid ein gelbliches, aus Alkohol in kleinen Prismen krystallisirbares Doppelsalz. Das schwefels. und das essigs. Diäthylamarin bilden gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Massen. — Durch mehrstündiges Erhitzen von Diäthylamarin mit Jodäthyl auf 80 bis 100° entsteht, wie aus Hydrobenzamid, eine zähe harzartige Masse, welche in Alkohol leicht löslich, in Wasser und namentlich in Aether nur wenig löslich ist. Durch Ammoniak wird die heifs bereitete wässerige Lösung weifs gefällt; durch Behandlung mit Silber- oder Bleioxyd entsteht, neben Jodmetall, eine in abgeplatteten rhombischen Prismen krystallisirende, bitter schmeckende Base, die sich nur wenig in Wasser oder Aether, leicht aber in Alkohol löst. Sie schmilzt bei etwa 90° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen; das schwefels. Salz gleicht dem schwefels. Diäthylamarin. Das Platindoppelsalz krystallisirt in kleinen orangegelben quadratischen Tafeln. Auch auf diese Base wirkt Jodäthyl bei 100° nochmals ein, unter Bildung eines jodwasserstoffs. Salzes, welches dem vorhergehenden ganz ähnlich ist. Borodine nimmt nach dem vorstehend beschriebenen Verhalten des Amarins an, dafs es mindestens 3 At. noch vertretbaren Wasserstoff enthalte. Die den übrigen Wasserstoff des Ammoniaks vertretenden Atomgruppen müssen somit weniger Wasserstoff enthalten, als die (im Hydrobenzamid anzunehmende) Gruppe $C_{14}H_6$. Borodine construirt vorläufig für das Amarin die Formel $N\left\{\begin{matrix}N(C_{14}H_5)_3H\\H_2\end{matrix}\right.$ und will damit erklären, wefshalb 2 At. Wasserstoff in der Base leichter substituirbar sind, als das dritte Atom.

Pflanzenbasen im Allgemeinen. Nach Michael Pettenkofer (1) lösen sich die wich-

(1) Aus N. Rep. Pharm. VII, Heft 6 in N. Jahrb. Pharm. X, 270.

tigeren Pflanzenbasen in Chloroform und in Olivenöl in nachstehenden Verhältnissen : Pflanzenbasen im Allgemeinen.

	100 Th. Chloroform lösen	100 Th. Oel lösen
Morphin	0,57 Th.	0,00 Th.
Narcotin	37,17	0,25
Cinchonin	4,31	1,00
Chinin	57,47	4,20
Strychnin	20,16	1,00
Brucin	56,79	1,78
Atropin	51,69	2,62
Veratrin	58,49	1,78.

In der uns vorliegenden Quelle findet sich nicht angegeben, in welcher Weise diese Zahlen erhalten wurden.

Th. B. Groves (1) hat einige der schwerlöslichen Verbindungen untersucht, welche sich beim Vermischen der Auflösung der meisten Pflanzenbasen mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid (oder Quecksilberbromid) in Jodkalium bilden (2). Die analysirten Verbindungen enthalten alle auf 1 Aeq. der organischen Base 2 Aeq. Quecksilber und 3 Aeq. Jod. Es sind die des Morphins, Strychnins, Chinins und Cinchonins. Sie sind alle wenig oder, wie die Strychninverbindung, unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, unzersetzbar durch verdünnte Säuren, zersetzbar jedoch durch Alkalien in der Siedehitze. Man erhält sie durch Fällung der Auflösung von 1 Aeq. der Base mit einer Auflösung von 3 Aeq. Jodkalium (oder Bromkalium) und 1 Aeq. Quecksilberchlorid. Sie krystallisiren meist in mikroscopischen Nadeln. Groves giebt an, dafs es ihm nicht gelungen sei, eine entsprechende Verbindung von Jodqueck-

(1) Chem. Soc. Qu. J. XI, 97; Pharm. J. Trans. XVIII, 181; Chem. Centr. 1858, 890. — (2) Bezüglich der Aeufserung Groves', dafs die von ihm analysirten Verbindungen zuerst von ihm beobachtet seien, erinnert J. D. Perrins (Pharm. J. Trans. XVIII, 241) mit Recht daran, dafs eine Auflösung von Jodquecksilber in Jodkalium schon seit längerer Zeit als Reagens auf organische Basen in Gebrauch sei (vgl. auch Planta, „das Verhalten der Alkaloïde gegen Reagentien“, Heidelb. 1846).

silber mit Ammoniak darzustellen. Die Versuche von Nefsler (1) scheint er nicht zu kennen.

Chinabasen. Nach H. Karsten (2) enthält die gelbe Rinde von *Cinchona lancifolia Mut.* und die graue Loxa-Rinde von *C. corymbosa Karst.* je nach dem Standorte der Pflanze, jedoch wahrscheinlich mehr durch das Klima als durch den Boden bedingt, wechselnde Mengen von organischen Basen. Die Rinde der *C. lancifolia*, im Mittel $2^{1}/_{2}$ pC. schwefels. Chinin und 1 bis $1^{1}/_{2}$ pC. schwefels. Cinchonin liefernd, enthält oft keine dieser Basen, oder nur Chinin oder Cinchonin in geringer Menge; zuweilen liefert sie $4^{1}/_{2}$ pC. schwefels. Chinin. Die Rinde der jungen Zweige eines Baumes der *C. lancifolia*, dessen Stammrinde $1^{1}/_{4}$ pC. schwefels. Chinin und $^{1}/_{4}$ pC. schwefels. Cinchonin gab, enthielt keine dieser Basen. Die Rinde eines Stammes, die zur Zeit der Fällung $3^{1}/_{2}$ pC. schwefels. Chinin gab, lieferte nach 6 Monaten nur noch 3 pC., während welcher Zeit sich die an dem umgehauenen Stamm befindliche Rinde frisch erhalten hatte. Karsten bezeichnet ein fortdauernd gleichmäfsiges Klima mit wechselndem Nebel, Sonnenschein und Regen als die Bedingung für einen gröfseren Gehalt an organischen Basen in der Chinarinde, während diejenigen Individuen und Arten, welche in einem wechselnden Klima mit intermittirender Vegetation periodisch wachsen, eine an organischen Basen ärmere Rinde hervorbringen.

W. B. Herapath vervollständigte in mehreren Abhandlungen seine früheren (3) Mittheilungen über die Basen der Chinarinde, insbesondere deren optisch merkwürdige Verbindungen mit Jod und Schwefelsäure. In der ersten Abhandlung (4) bespricht er die von verschiedenen Chemikern zur Erkennung der Chinabasen angegebenen Reac-

(1) Jahresber. f. 1856, 408. — (2) Berl. Acad. Ber. 1858, 260; J. pr. Chem. LXXIV, 66. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 406 und mehrere frühere Berichte. — (4) Chem. Gaz. 1858, 56; J. pr. Chem. LXXIV, 415.

tionen bezüglich ihrer Empfindlichkeit und ihres Werthes; er kommt zu dem Schlufs, dafs alle diese Methoden nur ungenügend ihren Zweck erfüllen, dafs aber die optischen Eigenschaften der schwefels. Jodchinabasen wohl geeignet seien, diese Basen von einander zu unterscheiden. Chinabasen.

Die zweite Abhandlung (1) ist der genaueren Beschreibung der Eigenschaften, der Darstellung und der Analyse der eben erwähnten Jodverbindungen gewidmet. Herapath's gegenwärtige Angaben erstrecken sich ebensowohl auf das (schon früher beschriebene und mit ungenauem Resultat analysirte) Chininsalz, wie auf die entsprechenden Verbindungen, welche das Chinidin, die verschiedenen Cinchonidine und das Cinchonin bildet. Alle diese Verbindungen enthalten Jod, Schwefelsäure und die mehr oder weniger modificirte organische Base; sie sind alle leicht löslich in kochendem Alkohol und daraus krystallisirbar; sie sind nur wenig löslich in schwachem Weingeist und kaum in Wasser, Aether und Chloroform. Aus der braunen alkoholischen Lösung werden sie durch Wasser als dunkelbraune, zimmetbraune oder rothbraune amorphe Niederschläge gefällt. Durch Essigsäure, verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure werden sie kaum zersetzt, wohl aber durch die beiden letztgenannten Säuren im concentrirten Zustande und durch Alkalien. Salpetersäure entwickelt rothe Dämpfe und scheidet Jod ab. Durch Schwefelwasserstoff, lösliche Schwefelmetalle, schweflige Säure und Chlorwasser wird die alkoholische Lösung sogleich entfärbt. Stärkmehl färbt sich mit der verdünnten Lösung blau und durch salpeters. Silber wird Jodsilber nebst einer nur in concentrirter Salpetersäure löslichen organischen Verbindung ausgefällt. Zur Darstellung dieser Salze löst man das zweifach-schwefels. Salz der Base in einem Gemenge von Alkohol mit Essigsäure oder ver-

(1) Chem. Gaz. 1858, 70; Phil. Mag. [4] XVI, 55; J. pr. Chem. LXXIV, 411; Rép. chim. pure I, 39; ausführlicher bezüglich des chemischen Verhaltens Chem. Soc. Qu. J. XI, 130.

Chinabasen. dünnter Schwefelsäure, und vermischt die erwärmte Flüssigkeit mit erwärmter alkoholischer Jodlösung. Die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle werden mit Alkohol und Wasser gewaschen und bei 93° getrocknet.

Das *schwefels. Jodchinin* hat nach den neueren Analysen Herapath's, über Schwefelsäure getrocknet, die (sicher noch unrichtige) Formel $C_{57}H_{33}N_2O_5, J_2 + 2(SO_3, HO) + 5HO$ (1). Er nimmt an, dafs bei seiner Bildung ein Aequivalent Chinin ($C_{38}H_{22}N_2O_4$) sich in die Atomgruppen $C_{19}H_{11}O$ und $C_{19}H_{11}NO_3$ gespalten hätten; erstere habe sich mit dem Salz zu $\left.\begin{matrix}C_{38}H_{22}N_2O_4\\C_{19}H_{11}J_2O\end{matrix}\right\} 2(SO_3, HO) + 5HO$ verbunden, letztere sei in Lösung geblieben. Das Salz verliert bei 100° 2 At. Wasser (2,49 pC.), in welchem Zustand es analysirt wurde. Die Krystalle sind ausgezeichnet durch die im reflectirten Lichte cantharidengrüne Farbe und ihr Absorptionsvermögen für das Licht. Bezüglich der optischen Eigenschaften wie auch dessen, was Herapath über die Krystallformen angiebt, verweisen wir auf die Abhandlung. — Das *schwefels. Jodchinidin*, $C_{35}H_{19}N_2O_4J_2 + SO_3, HO + 5HO$ (?), krystallisirt in langen, vierseitigen Prismen von tief granatrother Farbe, mit purpurrother Oberflächenfarbe und dunkel braunrother Körperfarbe. — Von dem *schwefels. Jodcinchonidin* unterscheidet Herapath je nach dem Wassergehalt drei Formen: das optisch-wirksame Salz, $C_{57}H_{33}N_2O_5, J_3 + 2(SO_3, HO) + 5HO$, das seideglänzende (gelbe) Salz, $C_{57}H_{33}N_2O_5, J_3 + 2(SO_3, HO) + 9HO$ und das trockene (olivenfarbige) Salz, $C_{57}H_{33}N_2O_5, J_3 + 2(SO_3, HO) + 3HO$. Das erstere besitzt ein dem Chininsalz gleiches Polarisationsvermögen; bezüglich dessen, was Herapath über Krystallform und optische Eigenschaften mittheilt, verweisen wir auch hier auf die Abhandlung. Das Salz

(1) Die frühere Formel war $C_{20}H_{12}NO_2, J, SO_3 + 6HO$ (Jahresber. f. 1852, 582).

Chinabasen.

zeigt blaue Körper-, messinggelbe Oberflächenfarbe; in Masse gesehen erscheint es grün. Läfst man die Krystalle dieses Salzes in der etwas freie Schwefelsäure enthaltenden Mutterlauge, so entstehen lange Nadeln des goldgelben seideglänzenden Salzes; aus Alkohol krystallisirt dasselbe wieder mit den Eigenschaften des optischen Salzes. An der Luft behalten die Nadeln ihre gelbe Farbe, aber über Schwefelsäure oder bei 100° verwandeln sie sich, unter Verlust von 5,3 pC. Wasser, in das dunkel olivengrüne Salz, aus welchem durch Krystallisation aus Weingeist wieder die optische Form erhalten werden kann. — Herapath giebt weiter an, dafs das Cinchonidin Wittstein's (1) mit Jod und Schwefelsäure ein Salz bilde von tief bisterbrauner Körperfarbe und röthlichbrauner Oberflächenfarbe; das Cinchonidin Pasteur's liefere dagegen ein gelbes seideglänzendes Salz, welches beim Umkrystallisiren in das optische und beim Trocknen in das dunkelolivengrüne Salz übergehe. — Das *schwefels. Jodcinchonin* hat nach Herapath's Analyse die Formel $C_{38}H_{19}N_2O_2J_3 + SO_3, HO + 6HO$; es wäre hiernach von dem Chinidinsalz durch den Mehrgehalt an 1 Aeq. Jod und 1 Aeq. Wasser und den Mindergehalt an 2 Aeq. Sauerstoff unterschieden. Es krystallisirt in langen Nadeln, welche tief purpurroth im durchfallenden und dunkel purpurblau im reflectirten Licht erscheinen. Dünne Blättchen lassen citrongelbes Licht durch.

Bezüglich der Unterscheidung der Chinabasen durch Erzeugung der im Vorhergehenden beschriebenen Salze giebt Herapath an, dafs aus einer gelinde erwärmten Auflösung der sauren schwefels. Salze von Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin bei Behandlung mit Jodtinctur das Chininsalz zuerst, bei weiterer Behandlung damit das Cinchonidinsalz (gemengt mit Chininsalz) und dann das Chinidinsalz sich ausscheide. Die löslichere Cinchoninverbindung krystallisire nur (mit dem Chinidinsalz), wenn gröfsere

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 544; f. 1857, 405.

Chinabasen. Mengen Cinchonin vorhanden seien. Mittelst dieses Verfahrens lasse sich Cinchonidin im Cinchonin, so wie Chinidin im Chinin mit Leichtigkeit, und zwar in einer sehr geringen Menge der Substanz entdecken. Die Unterscheidung des Chinins vom Cinchonidin sei dagegen weniger sicher, da beide Salze zusammen herausfallen, insbesondere wenn viel Cinchonidin mit wenig Chinin gemengt ist. — Pasteur's Chinicin und Cinchonicin bilden dunkelrothe amorphe Verbindungen mit Jod und Schwefelsäure.

In der dritten Abhandlung (1) theilt Herapath mit, dafs das (mit Chinidin identische) (2) β Chinin rein (durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol von etwas Chinicin befreit) die von Pasteur angegebene Drehung der Polarisationsebene um 250°,75 nach rechts und die gleiche Löslichkeit in Aether wie dessen Chinidin zeige. Die Auflösung des neutralen schwefels. Salzes in heifsem destillirtem Wasser sei grünlich und werde beim Verdampfen oder Kochen immer dunkler grün. Bezüglich des oben (und auch Jahresber. f. 1857, S. 406) beschriebenen schwefels. Jodchinidins giebt Herapath nun an, dafs sich zwei verschiedene Salze bilden könnten, je nachdem man eine verdünntere oder concentrirtere Auflösung des sauren schwefels. Chinidins mit Weingeist und Jodtinctur mische. Wir müssen hinsichtlich der genaueren Beschreibung der optischen und krystallographischen Eigenschaften beider Salze, von welchen das aus concentrirter Lösung erhaltene dem Chininsalz sehr nahe stehe, auf die Abhandlung verweisen, um so mehr, als die Unsicherheit, welche über die chemische Zusammensetzung und Bildung dieser zahlreichen, aus mit einander so nahe verwandten und leicht zu verwechselnden Basen entstehenden Verbindungen herrscht, durch Herapath's Untersuchung keineswegs gehoben ist. Auch Aethylchinin und Aethylchinidin bilden eine analoge Klasse von

(1) Chem. Gaz. 1858, 437; Phil. Mag. [4] XVII, 218; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 364. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 405.

Salzen, optisch verschieden von den ursprünglichen Chinin- und Chinidinsalzen. Chinabasen.

Trockenes Cinchonin löst sich nach Schützenberger (1) in Chlorbenzoyl unter Temperaturerhöhung. Erhitzt man das Gemenge einige Augenblicke, so erstarrt es zu einer krystallinischen Masse von salzs. Benzoylcinchonin, dessen Bildung nach der Gleichung $C_{40}H_{24}N_2O_2 + C_{14}H_5O_2Cl = C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2$, HCl erfolgt. Das Product löst sich leicht in Wasser; die rasch vom ungelösten Chlorbenzoyl abgegossene Flüssigkeit giebt mit Ammoniak einen weifsen klebrigen, in der Kälte erhärtenden Niederschlag, welcher das *Benzoylcinchonin*, $C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2$, ist. Dieses ist unlöslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether, geschmacklos und unkrystallisirbar; mit Natronkalk erhitzt liefert es Benzol. Seine Salze sind leicht löslich in Wasser; das bei 140° getrocknete Platindoppelsalz hat die Formel $C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2 + 2(HCl, PtCl_2)$. — Bei 130° getrocknetes Chinin verhält sich gegen Chlorbenzoyl wie Cinchonin. Die durch Ammoniak gefällte Base, das *Benzoylchinin*, $C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_4$, ist farblos, harzartig, und färbt sich mit Chlorwasser und Ammoniak grün, wie Chinin. Das Platindoppelsalz entsprach im Platingehalt der Formel $C_{40}H_{23}(C_{14}H_5O_2)N_2O_4 + 2(HCl, PtCl_2)$. — Durch Einwirkung von Chloracetyl auf Chinin und Cinchonin entstehen analoge basische Substitutionsproducte, welche halbflüssig, harzartig sind und brennend aber nicht bitter schmecken. Nach Schützenberger's Angabe existirt auch ein Chinin von der Formel $C_{42}H_{28}N_2O_4$, dem gewöhnlichen in den Eigenschaften sehr nahe stehend; dasselbe bilde, durch Ammoniak aus einer sauren Lösung gefällt, nach einigen Stunden Anhäufungen von langen Nadeln, während bei gewöhnlichem Chinin die Nadeln sehr klein seien.

(1) Compt. rend. XLVII, 233; J. pr. Chem. LXXV, 125; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 351; Chem. Centr. 1858, 677.

Chinabasen. Entwickelt man, nach P. Schützenberger (1), in einer schwefels. Chinin enthaltenden Flüssigkeit mittelst Zink und Schwefelsäure Wasserstoff und fällt nach einiger Zeit mit überschüssigem Ammoniak, so bleibt nach der Auflösung des Zinkoxyds ein schleimiger Körper zurück, dessen alkoholische Lösung beim Verdunsten ein durchsichtiges, etwas grünliches Harz von basischen Eigenschaften liefert. Es ist, bei 120° getrocknet, ein Hydrat des Chinins von der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 4HO$. Bei 140° verliert es langsam 1 Aeq. und bei 150° noch ein weiteres Aeq. Wasser, unter Bildung des beständigeren Hydrats $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 2HO$, welches als solches mit Säuren Verbindungen eingeht. Das Platindoppelsalz habe die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 2HO + 2(HCl, PtCl_2)$. Dieses Chininhydrat ist unkrystallisirbar, harzartig, bei 35° weich, bei 100° vollkommen geschmolzen. Es schmeckt fast so bitter wie Chinin, giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die grüne Förbung und löst sich in Aether und Alkohol. Seine Salze sind löslicher als die Chininsalze; das schwefels. Salz krystallisirt schwierig. — Cinchonin liefert unter denselben Umständen ein harzartiges, nicht bitteres, in Alkohol und Aether lösliches Hydrat, dessen Salze ebenfalls sehr leicht löslich sind. Es enthält ebenfalls 4 Aeq. Wasser, von welchen es eins bei 120°, ein zweites bei 150° verliert, unter Bildung des beständigeren Hydrats $C_{40}H_{24}N_2O_2 + 2HO$, welches als solches sich mit Säuren verbindet. Schützenberger giebt noch an, daſs auch andere Basen unter denselben Umständen Wasser binden.

Chinin und Cinchonin lösen sich, nach demselben Chemiker (2), in rauchender Schwefelsäure auf; die nach einiger Zeit mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird durch

(1) Compt. rend. XLVI, 1065; Instit. 1858, 192; J. pr. Chem. LXXIV, 227; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 347; Chem. Centr. 1858, 541. — (2) Compt. rend. XLVII, 235; J. pr. Chem. LXXV, 254; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 353; Chem. Centr. 1858, 684.

Chinabasen.

Ammoniak nicht mehr gefällt. Nach dem Sättigen mit Baryt liefert die vom schwefels. Baryt abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen einen farblosen Syrup, welcher zu einer glasigen, zerreiblichen, in Wasser sehr leicht löslichen aber nicht zerfliefslichen, schwach bitter schmeckenden Masse eintrocknet. Die so erhaltenen Verbindungen sind die Barytsalze von Säuren, welche Schützenberger als *Sulfochininsäure* und *Sulfocinchoninsäure* bezeichnet. Das Barytsalz der ersteren hat, bei 100° getrocknet, die Formel $C_{40}H_{23}N_2O_3$, SO_3, BaO, das der zweiten $C_{40}H_{23}N_2O$, SO_3, BaO. Die mittelst Schwefelsäure abgeschiedenen Säuren lassen sich als feste, unkrystallisirbare, sauer schmeckende, in Wasser sehr leicht und auch in Alkohol lösliche Massen darstellen.

Kocht man schwefels. Chinin mit einer Auflösung von salpetrigs. Kali, so entwickelt sich nach Schützenberger (1) reichlich Stickgas und die erkaltete Flüssigkeit liefert mit Ammoniak einen weifsen körnig-krystallinischen Niederschlag, dessen alkoholische Lösung beim Verdunsten einen durchsichtigen amorphen Rückstand hinterläfst, welcher mit Wasser in Berührung rasch krystallinisch wird. Die Krystallkörner schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser, verlieren dasselbe bei 130° und verwandeln sich in eine farblose durchsichtige Masse, welche bei 140° noch fest ist. Sie habe die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_6 = C_{40}H_{24}N_2O_4 + 2O$ und wird von Schützenberger *Oxychinin* genannt. Sie ist wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und weniger bitter schmeckend als Chinin.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Schützenberger (2) entsteht auch aus dem Cinchonin, wie aus dem Chinin und Morphin, durch Einwirkung von salpetriger Säure eine Verbindung, welche 2 Aeq. Sauerstoff mehr enthält, als

(1) Compt. rend. XLVII, 81; J. pr. Chem. LXXV, 124; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 350 f.; Chem. Centr. 1858, 678. — (2) Compt. rend. XLVI, 894; Instit. 1858, 168; J. pr. Chem. LXXIV, 76.

Cinchonin. die ursprüngliche Base. Dieser Körper ist isomer mit dem Chinin, steht aber in seinen Eigenschaften dem Cinchonin viel näher. Schützenberger findet aufserdem, dafs das Cinchonin, oder die Base, welche man als Cinchonin bezeichnet, nicht constant dieselbe Zusammensetzung zeigt; eine Probe gab ihm bei der Analyse der Formel $C_{36}H_{22}N_2O_4$ oder auch $C_{18}H_{11}NO_2$ entsprechende Zahlen.

Th. Crawfurd (1) hat einige Salze der von Wittstein (2) Cinchonidin genannten Base auf ihre Zusammensetzung untersucht. Er giebt dafür die Formeln :

Schwefels. Cinchonidin		$2\ C_{18}H_{10}NO + SO_3 + 4\,HO$
Salzs.	„	$C_{18}H_{10}NO + HCl + 7\,HO$
Salpeters.	„	$2\,C_{18}H_{10}NO + NO_5 + 9\,HO$
Essigs.	„	$2\,C_{18}H_{10}NO + C_4H_3O_3 + 6\,HO$
Weins.	„	$2\,C_{18}H_{10}NO + C_4H_2O_5$.

Die Salze sind meist krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, in Alkohol und auch in Aether.

Das Huanokin (3) und einige seiner Verbindungen sind von H. Hahn (4) krystallographisch untersucht worden. Die freie Base krystallisirt monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . \infty P \infty . 0 P$; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 71°, $0 P : \infty P \infty$ = 110°; Spaltbarkeit parallel $0 P$, weniger parallel $\infty P \infty$ (die Krystallform kommt der des Cinchonins (5) sehr nahe). Das salzs. Salz krystallisirt rhombisch, mit den Flächen $\infty P . \infty \bar{P} \infty . 0 P$ ($\infty P : \infty P$ = 30°). Auch die Verbindung des salzs. Salzes mit Platinchlorid krystallisirt rhombisch, mit den Flächen $\infty P . \infty \bar{P} \infty . P$ ($\infty P : \infty P$ = 75°; Winkel der makrodiagonalen Endkanten von P an der Hauptaxe = 132°). Das weins. Salz bildet rhombische Krystalle, $\infty P . \infty \breve{P} n . 0 P . \frac{P}{2}$ ($\infty P : \infty P$ = 138°, $\frac{P}{2} : \frac{P}{2}$ = 70°).

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 535; Chem. Centr. 1858, 921. — (2) Jahresber. f. 1856, 544. — (3) Jahresber. f. 1856, 545. De Vry (Jahresber. f. 1857, 404) erklärte es für identisch mit Cinchonin. — (4) Arch. Pharm. [2] XCVI, 38. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1854, 509.

Morphin.

Nach Schützenberger (1) entstehen auch aus Morphin durch längere oder kürzere Einwirkung von salpetriger Säure drei basische Producte, für welche er die Formeln $C_{34}H_{21}NO_8 + 2HO$, $C_{34}H_{19}NO_8$ und $C_{34}H_{21}NO_{10}$ giebt.

Strychnin.

Beim Kochen eines Gemenges von schwefels. Strychnin mit salpetrigs. Kali in wässeriger Lösung entwickelt sich nach Schützenberger (2) lebhaft Stickgas und Ammoniak fällt dann einen hellgelben flockigen Körper, welcher aus Alkohol in durchsichtigen, deutlichen orangegelben Krystallen, anscheinend rectangulären Prismen mit abgestumpften Kanten anschiefst. Die Mutterlauge setzt bei weiterer Concentration dunklere orangerothe Prismen ab. Beide Körper seien neue, durch Oxydation des Strychnins entstandene Basen. Sie sind unlöslich in Wasser und in Aether, löslich in Alkohol, enthalten kein Krystallwasser, zersetzen sich gegen 300° und schmecken bitter, doch weniger als Strychnin. Für die orangegelbe, in Alkohol weniger leicht lösliche Base findet Schützenberger die Formel $C_{42}H_{28}N_2O_{12} = C_{42}H_{22}N_2O_4 + 6HO + 2O$; er nennt sie *Oxystrychnin*. Die orangerothe, in Alkohol löslichere Base hat die Formel $C_{42}H_{28}N_2O_{14} = C_{42}H_{22}N_2O_4 + 6HO + 4O$; sie wird *Dioxystrychnin* genannt. Schützenberger glaubt übrigens aus seinen eigenen Analysen wie aus denen anderer Chemiker schliefsen zu können, dafs das Strychnin nicht stets dieselbe Zusammensetzung habe, sondern unter dieser Benennung Basen von den Formeln $C_{40}H_{22}N_2O_4$, $C_{42}H_{22}N_2O_4$ und $C_{44}H_{22}N_2O_4$ zusammengefafst worden seien. So werde, nach einer späteren Angabe (3), aus einer verdünnten Auflösung von salzs. Strychnin durch Ammoniak zuerst und in einer halben Minute gewöhnliches Strychnin (mit 42 At. Kohlenstoff) in langen

(1) Compt. rend. XLVI, 598, 895; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 346. — (2) Compt. rend. XLVII, 79; Instit. 1858, 239; J. pr. Chem. LXXV, 122; Chem. Centr. 1858, 677; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 349. — (3) Compt. rend. XLVII, 235; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 350.

feinen Nadeln ausgefällt und die Mutterlauge setze nach ¼ Stunde Octaëder einer Base mit 40 At. Kohlenstoff ab.

Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Strychnin entsteht nach Schützenberger (1) ein neutraler Körper, das *Benzostrychnid*, neben salzs. Strychnin, nach der Gleichung $2\,C_{42}H_{22}N_2O_4 + C_{14}H_5O_2Cl = C_{42}H_{22}N_2O_4, HCl + C_{42}H_{21}(C_{14}H_5O_2)N_2O_4$. Das Benzostrychnid ist fest, farblos, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Säuren und nur wenig bitter; es schmilzt über 100° zu einer harzartigen, krystallinisch erstarrenden Masse.

Igasurin. Schützenberger (2) giebt an, aus der von Desnoix (3) als Igasurin bezeichneten, aber ihm als Brucin übergebenen und aus Krähenaugen dargestellten Base durch Behandlung mit heifsem Wasser und fractionirte Krystallisation nicht weniger als 9 neue Basen erhalten zu haben. Diese Basen seien alle farblos, stark bitter schmeckend und dem Strychnin ähnlich wirkend. Sie krystallisiren in durchsichtigen Nadeln oder perlmutterglänzenden voluminösen Drusen. Durch Salpetersäure werden sie roth, wie das Brucin. Sie enthalten alle (6 oder 8 Aeq.) Krystallwasser, welches sie bei 100° verlieren. Schützenberger bezeichnet sie als a, b, c u. s. w. Igasurin und giebt dafür folgende Formeln :

Igasurin	a	$C_{44}H_{26}N_2O_8 + 6\,HO$	sehr wenig löslich
„	b	$C_{36}H_{24}N_2O_{14} + 6\,HO$	wenig löslich
„	c	$C_{36}H_{24}N_2O_8 + 6\,HO$	ziemlich löslich
„	d	$C_{34}H_{26}N_2O_{16} + 6\,HO$	ziemlich löslich
„	e	$C_{36}H_{26}N_2O_8 + 6\,HO$	
„	f	$C_{42}H_{30}N_2O_8 + 6$ od. $8\,HO$	ziemlich löslich
„	g	$C_{42}H_{26}N_2O_{12} + 6\,HO$	sehr wenig löslich
„	h	$C_{42}H_{26}N_2O_{12} + 6\,HO$	ziemlich löslich
„	i	$C_{40}H_{26}N_2O_{14} + 6\,HO$	ziemlich löslich.

(1) In der S. 369 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. XLVI, 1234; Instit. 1858, 217; J. pharm. [3] XXXV, 31; J. pr. Chem. LXXIV, 510; Chem. Centr. 1858, 557; Chem. Gaz. 1858, 467; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 348; ausführl. Ann. ch. phys. [3] LIV, 65. — (3) Jahresber. f. 1854, 524.

Nach ihrem chemischen Verhalten stehen diese Basen dem Brucin nahe, sie sind aber viel löslicher in Wasser und in Alkohol. — Das *Igasurin* $C_{42}H_{30}N_2O_8$ + 6HO liefere bei Behandlung mit salpetriger Säure (1) eine Base als Oxydationsproduct von der Formel $C_{42}H_{30}N_2O_{18} = C_{42}H_{30}N_2O_8 + 10O$; sie krystallisire in farblosen Nadeln, enthalte 8 Aeq. Krystallwasser, schmelze bei 100° in letzterem und färbe sich mit Salpetersäure roth.

Nach Daniel's Bestimmung gehört die gelbe Rinde von Abeocouta, in welcher Stenhouse (2) Berberin fand, der Caelocline polycarpa Dec. an (3). Berberin.

L. Henry (4) macht eine vorläufige Mittheilung der Resultate einer erneuten, unter Will's Leitung ausgeführten Untersuchung des Berberins. Das Berberin, bei 120° getrocknet, hat danach die Formel $C_{42}H_{19}NO_{10}$.

Nach Versuchen von C. G. Williams (5) bildet sich bei der Destillation von Pelosin mit Kalihydrat nicht Chinolin (welches Bödecker (6) als Zersetzungsproduct des chroms. Pelosins erwähnt), sondern Methylamin, C_2H_5N, und Dimethylamin, C_4H_7N, neben einer Pyrrolbase, welche letztere daran erkannt wurde, daſs die Dämpfe mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz hochroth färbten und das mit Salzsäure übersättigte Destillat beim Erhitzen den schwarzbraunen Körper ausschied, welcher diese Klasse von Basen characterisirt. Methylamin und Dimethylamin sind aus dem Platingehalt der Platindoppelsalze erschlossen; daſs die für Dimethylamin gehaltene Base nicht das isomere Aethylamin ist, hält Williams nur für wahrscheinlicher. — Williams macht mit Recht darauf aufmerksam, daſs lediglich auf den Geruch sich stützende Angaben über die Anwesenheit oder Bildung flüchtiger organischer Basen häufig zu Irrthümern führen müssen. So sei Chinolin oft als ein Pelosin.

(1) In der S. 369 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1855, 568. — (3) Ann. Ch. Pharm. CV, 360. — (4) Instit. 1858, 264. — (5) Chem. Gaz. 1858, 321; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 382. — (6) Jahresber. f. 1849, 385.

Product von Zersetzungsprocessen aufgeführt, bei welche sich keine Spur davon bilde. Nach seinen Beobachtungen ist selbst das Chinolin aus Steinkohlentheer von dem aus Cinchonin erhaltenen darin verschieden, dafs ersteres weder das characteristische krystallinische chroms. Salz, noch be nicht näher angegebenen Bedingungen eine prachtvolle blaue Färbung erzeuge, welche das letztere auszeichne.

Atropin. Nach H. Callmann (1) ist das im Handel für arzneiliche Zwecke vorkommende gelbliche pulverförmige valerians. Atropin ein Gemenge von freiem Atropin mit valerians. Salz in sehr wechselnden Verhältnissen. Er hat dasselbe durch Sättigen einer Lösung von Valeriansäure in Aether mit der Base in niedriger Temperatur krystallisirt dargestellt. Es bildet dann leichte, vollkommen weifse Krusten von wohlausgebildeten, wie es scheint dem rhombischen System angehörenden Krystallen, welche an der Luft und im Lichte gelb werden und bei 32° schmelzen. Das Salz ist äufserst leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether und hat nach der Analyse die Formel $C_{34}H_{23}NO_6$, $C_{10}H_9O_3 + 2HO$.

Belladonnin. Fr. Hübschmann (2) kündigt an, dafs er aus dem rohen Atropin eine neue Base, das *Belladonnin*, abgeschieden habe. Sie bilde die die Krystallisation des Atropins erschwerende gelbe harzartige Substanz.

Alkohole und dahin Gehöriges. Verbindungen von Alkoholradicalen mit Alkalimetallen. J. A. Wanklyn (3) hat Verbindungen von Alkoholradicalen mit Alkalimetallen dargestellt. — Natrium wirkt

(1) Compt. rend. XLVII, 417; Instit. 1858, 303; Chem. Centr. 1858, 784; ausführl. J. pharm. [3] XXXIV, 345; J. pr. Chem. LXXVI, 69. — (2) Aus der Schweizer. Zeitschr. f. Pharm. 1858, Nr. 8 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 126. — (3) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 67; Chem. Gaz. 1858, 455; Phil. Mag. [4] XVII, 225; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 2; J. pr. Chem. LXXVI, 359; Ann. ch. phys. [3] LV, 342; Rép. chim. pure I, 256.

auf ganz reines Jodäthyl bei Temperaturen unter 100° fast gar nicht ein, und ebenso verhält es sich gegen Aether, in welchem es, wenn derselbe ganz wasserfrei ist, ohne sich zu oxydiren bis zum Schmelzen erhitzt werden kann; auf eine Mischung von Jodäthyl und Aether wirkt Natrium sowohl in der Kälte als bei 100° ein, unter Abscheidung einer blauen Modification von Jodnatrium, aber ohne dafs sich Natriumäthyl bildet (1). Letztere Verbindung bildet sich hingegen bei Einwirkung von Natrium auf Zinkäthyl. Wird in eine, zuvor mit Steinkohlengas gefüllte Glasröhre ein Stück Natrium und etwa das 10 fache Gewicht Zinkäthyl gebracht, die Röhre zugeschmolzen und in kaltem Wasser, unter zeitweisem vorsichtigem Umschütteln, stehen gelassen, so löst sich das Natrium allmälig, ohne dafs ein Gas entwickelt würde, unter Ausfällung einer äquivalenten Menge Zink, und nach einigen Tagen enthält die Röhre nur metallisches Zink und eine farblose Flüssigkeit, welche in hohem Grade entzündlich ist, der Luft ausgesetzt explosionsartig verbrennt und einen stark alkalisch reagirenden Rückstand läfst. Diese Flüssigkeit enthält eine Verbindung von Zinkäthyl mit Natriumäthyl in überschüssigem Zinkäthyl gelöst. Erstere Verbindung schied sich bei dem Erkalten der Flüssigkeit auf 0° in Form rhombischer Tafeln ab; sie blieb, als man die Flüssigkeit in einem Strome von trockenem Was-

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Alkalimetallen.

(1) Frankland (Chem. Gaz. 1858, 459; Phil. Mag. [4] XVII, 289; Ann. Ch. Pharm. CX, 107; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 360) hat darüber, wefshalb sich Natrium- und Kaliumäthyl nicht in ähnlicher Weise wie Zinkäthyl u. a. darstellen lassen, Untersuchungen mitgetheilt. Er selbst hatte früher gefunden, dafs Jodäthyl durch Kalium und durch Natrium bei einer zwischen 100 und 180° liegenden Temperatur leicht zersetzt wird, jedoch unter Umwandlung des sich ausscheidenden Aethyls zu Aethylwasserstoff und Aethylen und ohne dafs sich eine Spur Kaliumäthyl oder Natriumäthyl bildet. Er fand jetzt den Grund dafür, wefshalb diese Verbindungen auf diese Art nicht erhalten werden können, darin, dafs sie (Natriumäthyl wurde in der Lösung in Zinkäthyl angewendet) sich mit Jodäthyl sofort unter Ausscheidung von Jodalkalimetall und Entwicklung von Aethylwasserstoff- und Aethylengas zersetzen.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Alkalimetallen.

serstoffgas abdunsten liefs so lange Zinkäthyl überging, in Form eines krystallinischen, bei etwa 27° schmelzenden Rückstandes. Diese krystallinische Verbindung ist höchstwahrscheinlich (die leichte Oxydirbarkeit erschwert die Ermittelung der Zusammensetzung) $Na(C_4H_5) + 2Zn(C_4H_5)$; sie entwickelt mit Wasser reines Aethylwasserstoffgas, unter Bildung von Zinkoxyd- und Natronhydrat; sie bildet mit Kohlensäure propions. Natron (1); Kohlenoxyd und Cyangas wirken auf sie unter Bildung noch nicht genauer untersuchter Producte ein. Es gelang nicht, das Natriumäthyl aus der Verbindung mit Zinkäthyl zu isoliren; versucht man, das Zinkäthyl aus der Verbindung abzudestilliren, so entwickelt sich Gas und es bleibt metallisches Natrium mit metallischem Zink zurück; erhitzt man die Verbindung mit Kalium oder mit Natrium im Wasserbade, so tritt plötzlich Gasentwickelung auf, und es bleibt ein aus metallischem Zink und Alkalimetall bestehender Rückstand. — Kalium wirkt auf Zinkäthyl noch energischer ein als Natrium, doch in entsprechender Weise und auch unter Bildung einer krystallisirbaren Verbindung von Kaliumäthyl mit Zinkäthyl. Auch das Lithium giebt bei Einwirkung auf Zinkäthyl eine krystallinische Verbindung. Calcium scheint sofort auf Zinkäthyl einzuwirken, Magnesium aber selbst bei 100° nicht.

Verbindungen des Arsens mit Methyl.

A. Baeyer (2) hat umfassende Untersuchungen über die Verbindungen des Arsens mit Methyl ausgeführt.

(1) Diese Bildungsweise der Propionsäure hat Wanklyn noch besonders (Chem. Soc. Qu. J. XI, 103; Ann. ch. phys. [3] LIII, 42; Ann. Ch. Pharm. CVII, 125; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 718) beschrieben. Wird trockene Kohlensäure in die Lösung der Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl in überschüssigem Zinkäthyl geleitet, so tritt beträchtliche Wärmeentwickelung ein, Zinkäthyl destillirt über und eine weifse amorphe Masse bleibt rückständig, welche propions. Natron enthält ($C_2O_4 + NaC_4H_5 = C_6H_5NaO_4$). — (2) Ann. Ch. Pharm. CVII, 257; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 74; Rép. chim. pure I, 97. Vorläufige Mittheilung, namentlich der theoretischen Betrachtungen, Ann. Ch. Pharm. CV, 265; Chem. Centr. 1858, 295; Ann. ch. phys. [3] LIV, 99.

Verbindungen des Arsens mit Methyl.

Er untersuchte zunächst die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die Kakodylsäure (1), zum Zweck der Prüfung, ob, wie Gerhardt gethan, dieselbe sich als der Essigsäure analog, als $\left.\begin{matrix}As(C_2H_3)_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ betrachten lasse. Die Einwirkung beider Substanzen auf einander ist so heftig, dafs auch secundäre Zersetzungen eintreten. Läfst man sie, um die Temperatursteigerung zu mäfsigen, unter wasserfreiem Aether stattfinden und trägt zu Phosphorsuperchlorid, das sich unter Aether befindet, gepulverte Kakodylsäure in kleinen Portionen ein, so wird Chlorwasserstoff frei und bald beginnt die Ausscheidung von Krystallblättchen. Letztere werden mit wasserfreiem Aether gewaschen und unter Vermeidung jedes Zutritts von Feuchtigkeit aus Aether umkrystallisirt; sie sind *Dreifach-Chlorkakodyl* $As(C_2H_3)_2Cl_3$ (dasselbe bildet sich aus der Kakodylsäure entsprechend der Gleichung : $As(C_2H_3)_2HO_4 + 2 PCl_5 = As(C_2H_3)_2Cl_3 + 2 PO_2Cl_3 + HCl$). Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der (doch auch bei Anwendung von Aether nicht so glatt verlaufenden) Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Kakodylsäure, namentlich aber auch bei Einwirkung von Chlor auf Einfach-Chlorkakodyl. Bei der directen Einwirkung von Chlorgas auf Einfach-Chlorkakodyl (2) tritt, wie

(1) Zur Darstellung des den Ausgangspunkt für alle Kakodylverbindungen bildenden Alkarsin's (Kakodyloxyds) eignet sich nach Baeyer am besten Bunsen's Methode, ein Gemenge von arseniger Säure und essigs. Kali in einer Glasretorte im Sandbad zu erhitzen (beschlagene Glasretorten oder Thonretorten sind nicht zweckmäfsig; bei Anwendung von geschmolzenem essigs. Natron an der Stelle des essigs. Kali's ist die Ausbeute viel geringer). Das Rohproduct wurde noch einmal rectificirt und die Kakodylsäure nach Bunsen's Vorschrift mittelst Quecksilberoxyd dargestellt. — (2) Zur Bereitung des Einfach-Chlorkakodyls wird das Alkarsin mit der mehrfachen Menge rauchender Salzsäure übergossen, ein Ueberschufs von gepulvertem Quecksilberchlorid zugefügt, der entstehende dicke Brei durch Zusatz von rauchender Salzsäure etwas verflüssigt, das bei der Destillation übergehende Chlorkakodyl mit Kalk und Chlorcalcium behandelt und rectificirt.

Bunsen bereits wahrgenommen. Entzündung und Zerstörung des ersteren tritt aber auf die Oberfläche einer kalt gehaltenen Mischung von Einfach-Chlorkakodyl mit Schwefelkohlenstoff Chlor geleitet, so scheidet sich Dreifach-Chlorkakodyl bald in Krystallblättchen ab, und die so gewonnene Verbindung ist beständiger als die aus Kakodylsäure dargestellte. Das Dreifach-Chlorkakodyl krystallisirt bei langsamer Ausscheidung aus seiner Lösung in wasserfreiem Aether in wasserhellen (im leeren Raum gewöhnlich matt werdenden) Säulen, aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff (in welchem es weniger löslich ist) in großen Blättern; mit wasserfreiem Alkohol in Berührung zersetzt es sich und der sich bildende Syrup hinterläßt beim Verdunsten große Krystalle von basischem Kakodylsuperchlorid ($As(C_2H_3)_2Cl_3 + 2C_2H_6O_2 = As(C_2H_3)_2O_4H_2Cl + 2C_2H_5Cl$), während sich eine, wohl durch Zerfallen des Dreifach-Chlorkakodyls entstehende, die Schleimhäute auf das Furchtbarste angreifende Substanz verflüchtigt; es raucht an feuchter Luft und wird unter Chlorwasserstoffentwickelung zu basischem Kakodylsuperchlorid, welches sich auch in Form langer Nadeln bei Einwirkung der Luft (oder sofort bei der von etwas Wasser oder Alkohol) auf eine ätherische Lösung des Dreifach-Chlorkakodyls ausscheidet. In Wasser löst sich das letztere unter ziemlich starker Erwärmung und Bildung von Kakodylsäure und Salzsäure ($As(C_2H_3)_2Cl_3 + 4HO = As(C_2H_3)_2HO_4 + 3HCl$). Die ätherische Lösung greift Quecksilberoxyd nicht an, aber bei Alkoholzusatz findet lebhafte Einwirkung statt und ein chlor- und quecksilberhaltiges Oel wird ausgeschieden; bei Zusatz von noch mehr Quecksilberoxyd erstarrt die ganze Masse zu Quecksilberchlorid und der von Bunsen beschriebenen Verbindung desselben mit Kakodylsäure. Auch Silberoxyd wirkt auf die ätherische Lösung nicht ein. Das aus Kakodylsäure dargestellte Dreifach-Chlorkakodyl zersetzt sich leicht, verflüssigt sich oft sogar in zugeschmolzenen Glasröhren von einem Tage zum anderen unter Freiwerden

einer grofsen Menge Gas; das aus Einfach-Chlorkakodyl dargestellte ist beständiger und kann sich bei niedriger Temperatur lange unzersetzt erhalten. Ueber die Zersetzung bei dem Erwärmen vgl. unten. — Nach der Art, wie Phosphorsuperchlorid auf Kakodylsäure einwirkt, glaubt Baeyer dieselbe als $\left.\begin{matrix}As(C_2H_3)_2\\H\end{matrix}\right\}O_4$, oder H_4O_4 worin 3 H durch 1 At. Kakodyl vertreten sind, betrachten zu können (in ähnlicher Weise, unter Annahme eines dreiatomigen Radicals in derselben, schreibt er die Formel der Propionsäure $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_4$). Verbindungen des Arsens mit Methyl.

Bei Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Kakodylsäure bildet sich als Endproduct (zuerst entsteht basisches Kakodylsuperchlorid) *Arsenmonomethylchlorid* $As(C_2H_3)Cl_2$ gleichzeitig mit Chlormethyl ($As(C_2H_3)_2HO_4 + 3HCl = As(C_2H_3)Cl_2 + 4HO + C_2H_3Cl$). Dieselbe Verbindung bildet sich auch unter Entweichen von Chlormethylgas, wenn Dreifach-Chlorkakodyl auf 40 bis 50⁰ erwärmt wird ($As(C_2H_3)_2Cl_3 = As(C_2H_3)Cl_2 + C_2H_3Cl$). Das Arsenmonomethylchlorid — wenn nöthig mit Kalk von Salzsäure gereinigt, mittelst Chlorcalcium entwässert und destillirt — ist eine farblose, schwere, leicht bewegliche, das Licht stark brechende, bei 133⁰ siedende, an der Luft nicht rauchende, in Wasser ohne Zersetzung ziemlich lösliche, mit Schwefelwasserstoff einen weifsen Niederschlag gebende Flüssigkeit, deren Dämpfe (auch schon in der Kälte) die Schleimhäute äufserst heftig und schmerzhaft angreifen. Dieselbe Substanz bildet sich, doch in verhältnifsmäfsig geringer Menge, bei der Destillation des basischen Kakodylsuperchlorids; die von Bunsen als kakodyls. Kakodylchlorid benannte Substanz ist nach Baeyer ein Gemisch von Arsenmonomethylchlorid mit Kakodyloxyd, welches letztere durch Zusatz von wasserfreier Phosphorsäure bei der Destillation des basischen Kakodylsuperchlorids zurückgehalten werden kann.

Verbindungen des Arsens mit Methyl.

Wie $As(C_2H_3)_2Cl$ in $As(C_2H_3)_2Cl_3$ übergeführt und aus letzterem $As(C_2H_3)Cl_2$ erhalten werden kann, so wird auch bei dem Zuleiten von Chlor zu einer bei — 10° erhaltenen Mischung von $As(C_2H_3)Cl_2$ und Schwefelkohlenstoff Arsenmonomethyltetrachlorid $As(C_2H_3)Cl_4$ in großen Krystallen erhalten, die aber schon gegen 0° sich zu $AsCl_3$ und C_2H_3Cl zersetzen.

Brom wirkt in ähnlicher Weise auf Chlorkakodyl in der Lösung des letzteren in Schwefelkohlenstoff ein: es scheidet sich ein gelber krystallinischer Körper aus, welcher wohl $As(C_2H_3)_2ClBr_2$ ist und äußerst leicht zu Brommethyl und einer Flüssigkeit zerfällt, die ein Gemisch einer Chlor- und einer Bromverbindung zu sein scheint.

Baeyer geht bezüglich der Beziehungen aller Arsenmethylverbindungen zu einander auf Betrachtungen ein, bezüglich deren wir hier nur das Wesentlichste, bei den weiteren Experimentaluntersuchungen Leitende berühren können. Er erinnert namentlich daran (1), daſs bei Einwirkung chlorhaltiger Substanzen — zunächst derjenigen, die sich an die dem Acetylen entsprechenden Reihen anschließen — auf andere Körper der mit dem Chlor verbundene Rest in andere Verbindungen eingeführt werden kann und dann so viele Atome Wasserstoff vertritt, als vorher Atome Chlor damit vereinigt waren, und er hebt hervor, daſs sich Aehnliches bei den Arsenmethylen zeigt. Es tritt diese Uebereinstimmung des Verhaltens der Reste deutlich hervor in der Zusammenstellung:

$As(C_2H_3)_4 . Cl$	$C_6H_7 . Cl$	(Rad. 1atomig)
$As(C_2H_3)_3 . Cl_2$	$C_6H_6 . Cl_2$	(Rad. 2atomig)
$As(C_2H_3)_2 . Cl_3$	$C_6H_5 . Cl_3$	(Rad. 3atomig)
$As(C_2H_3)_2 , Cl$	C_6H_5 , Cl	(Rad. 1atomig)

Zur Vervollständigung der Uebereinstimmung war noch nachzuweisen, daſs das Arsenmonomethylchlorid und die

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 268; diesen Jahresber. S. 221 ff.

Verbindungen des Arsens mit Methyl.

davon sich ableitenden Verbindungen wirklich ein zweiatomiges Radical enthalten, und daſs Körper existiren, die einen Zusammenhang zeigen mit dem vieratomigen Rest des Arsenmonomethyltetrachlorids. In ersterer Richtung führte Baeyer noch folgende Untersuchungen aus.

Wird Schwefelwasserstoff zu unter Wasser befindlichem Arsenmonomethylchlorid geleitet, so nimmt das Wasser Salzsäure auf und *Arsenmonomethylsulfid* $As(C_2H_3)S_2$ scheidet sich als eine farblose zähe, nach einiger Zeit erstarrende Masse aus (1); aus seiner Lösung in einer Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff krystallisirt es in glänzenden Blättchen oder kleinen Säulen. Es ist unveränderlich an der Luft, schwach nach Asa foetida riechend, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in wässerigem und wasserfreiem Alkohol und in Aether, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff (bei dem Verdunsten dieser Lösung bleibt es gewöhnlich in Form öliger Tropfen zurück, die nach längerer Zeit, oder bei Berührung sogleich, erstarren); die Krystalle schmelzen bei etwa 110° zu einer nach dem Erkalten oft lange flüssig bleibenden Masse; beim Erhitzen tritt Zersetzung unter Bildung von Schwefelarsen ein. Die alkoholische Lösung zersetzt sich mit Silber-, Kupfer-, Blei-, Platin- und Quecksilberoxydulsalzen unter Bildung von Schwefelmetallen und giebt mit Quecksilberchlorid weiſse Trübung. — Das Arsenmonomethylchlorid wird durch Kalilauge unter stärkerer Wärmeentwickelung zersetzt, als das Chlorkakodyl (2); bei nachheriger Destillation gehen erst

(1) Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf unter Wasser befindliches Dichloräthylamin ist der Vorgang anders, Schwefel wird ausgeschieden und salzs. Aethylamin wird gebildet [$N(C_4H_5)Cl_2 + 4\,HS = N(C_4H_5)H_2, HCl + HCl + 4\,S$]. — (2) Bei Zusatz von Kalilauge zu unter Wasser befindlichem Chlorkakodyl wird unter ziemlich starker Wärmeentwickelung sogleich Chlorkalium ausgeschieden, und bei der Destillation geht dann mit den Wasserdämpfen Kakodyloxyd über. Baeyer betrachtet dieses Verfahren als das das Kakodyloxyd am reinsten gebende; er erhielt so letzteres als eine farblose, nicht an der Luft

Verbindungen des Arsens mit Methyl.

gegen das Ende der Operation einige Oeltropfen über, die als Kakodyloxyd nachgewiesen wurden. *Arsenmonomethyl-oxyd* wurde hingegen erhalten durch Zersetzen des unter Wasser befindlichen Chlorids mittelst überschüssigen kohlens. Kali's, Ausziehen der Masse mit wasserfreiem Alkohol, Abdestilliren des Alkohols aus dem Auszug im Wasserbade und im Kohlensäurestrom, Ausziehen des Rückstands in der Retorte (einer öligen, bald erstarrenden Flüssigkeit) mit Schwefelkohlenstoff, wo Chlorkalium und Verunreinigungen ungelöst bleiben; die farblose Lösung giebt bei freiwilligem Verdunsten grofse würfelähnliche aber nicht reguläre, beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit meistens alsbald matt und porcellanartig werdende Krystalle $As(C_2H_3)O_2$, welche sich an der Luft weiter nicht mehr verändern, ein sehr hohes spec. Gew. haben, stark nach Asa foetida riechen, in kaltem Wasser langsam aber reichlich, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind, bei 95° schmelzen, nicht für sich, wohl aber mit Wasser- und Alkoholdämpfen unzersetzt flüchtig sind. Bei der Destillation mit Kalihydrat zerfällt das Arsenmonomethyloxyd grofsentheils zu arseniger Säure und Kakodyloxyd ($2As(C_2H_3)O_2 = AsO_3 + As(C_2H_3)_2O$); seine Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben; aus der concentrirten wässerigen Lösung fällen Chlor- und Bromwasserstoff ölige Tropfen des Chlorids oder Bromids, Schwefelwasserstoff weifses Sulfid; Blausäure wirkt auf das Oxyd nicht ein, durch Salpetersäure, Quecksilber- und Silberoxyd wird es in der Wärme leicht weiter oxydirt. — *Arsenmonomethyl-*

rauchende, leicht bewegliche Flüssigkeit von unerträglich durchdringendem und die Augen angreifendem Geruch. Dasselbe stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Bunsen als Parakakodyloxyd bezeichneten und als mit dem Alkarsin isomer betrachteten Körper überein, und Baeyer spricht sich dafür aus, dafs der Unterschied beider, wie Bunsen anfangs vermuthet, auf einem Gehalt des s. g. Alkarsins am Radical Kakodyl beruhe.

jodid wird aus der wässerigen Lösung des Oxyds durch Jodwasserstoffsäure als gelber Niederschlag gefällt; nach Zusatz von überschüssiger Jodwasserstoffsäure zu der alkoholischen Lösung des Oxyds und Zugabe von so viel Alkohol, daſs Alles gelöst bleibt, krystallisirt es bei freiwilligem Verdunsten der Flüssigkeit in groſsen gelben, an der Luft nur langsam sich verändernden Nadeln, die bei etwa 25° schmelzen, geruchlos sind, über 260° sich unzersetzt verflüchtigen. — Wird zu unter Wasser befindlichem Arsenmonomethylchlorid frisch gefälltes Silberoxyd gesetzt, so wird zuerst Chlorsilber gebildet und dann tritt unter Ausscheidung von metallischem Silber veilchenblaue Färbung der Flüssigkeit ein. Wird Silberoxyd, so lange dieses reducirt wird (unter Vermeidung eines gröſseren Ueberschusses desselben), zugefügt, das Filtrat mit überschüssigem Barythydrat versetzt, Kohlensäure in die Flüssigkeit geleitet, die vom ausgeschiedenen kohlens. Baryt abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit wenig Wasser behandelt und diese Lösung mit Alkohol gefällt, so scheidet sich das neutrale Barytsalz der *Arsenmonomethylsäure* aus. Dieses kann auch dargestellt werden durch Behandeln der wässerigen Lösung des Arsenmonomethyloxyds mit Quecksilberoxyd in der Wärme, Zersetzen des entstehenden Quecksilberoxydulsalzes mittelst Barytwassers und weiteres Verfahren, wie eben angegeben. Das Barytsalz wird aus der verdünnten wässerigen Lösung durch Alkohol in farblosen Nadeln $As(C_2H_3)Ba_2O_6 + 20 HO$ ausgeschieden, die an der Luft verwittern und eine zusammenhängende Masse bilden, bei 100° wasserfrei werden. Wasserfrei scheidet sich das Salz ab aus der concentrirten wässerigen Lösung beim Eindampfen oder beim Zusatz von wasserfreiem Alkohol; unter Alkohol (in welchem das Barytsalz unlöslich ist) der Luft ausgesetzt geht das wasserfreie Salz in wasserhaltiges über. Bei der Mischung der wässerigen Lösungen des Barytsalzes und von salpeters. Silber scheidet sich das Silbersalz in kleinen perlmutter-

Verbindungen des Arsens mit Methyl.

Verbindungen des Arsens mit Methyl. glänzenden wasserfreien Krystallen $As(C_2H_3)Ag_2O_6$ aus, die an Luft und Licht ziemlich beständig sind, bei 100° nicht zersetzt werden, stärker erhitzt unter ziemlich starker Verpuffung zerfallen. Durch genaues Ausfällen des Baryts aus dem Barytsalze, Eindampfen des Filtrats im Wasserbade, Umkrystallisiren des blätterigen Rückstands aus heifsem wasserfreiem Alkohol wird die freie Arsenmonomethylsäure in grofsen speerförmigen, aus dendritisch vereinigten Nädelchen bestehenden Blättern $As(C_2H_3)H_2O_6$ erhalten; sie treibt Kohlensäure aus den Salzen derselben aus, schmeckt rein sauer und angenehm, hält sich an trockener Luft unverändert. — Schreibt man die Formel der Arsenmonomethylsäure $\left.\begin{matrix}As(C_2H_3)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$, so steht das Arsenmonomethyloxyd $As(C_2H_3)O_2$ in derselben Beziehung zu ihr, wie das Kohlenoxyd zur Kohlensäure, und Chlor vereinigt sich auch, wie mit Kohlenoxyd, mit Arsenmonomethyloxyd; aus einer Lösung des letzteren in Schwefelkohlenstoff scheidet sich bei dem Zuleiten von Chlor eine farblose amorphe, leicht unter Entwickelung von Chlormethyl zersetzbare Masse, wohl $As(C_2H_3)O_2Cl_2$ aus.

Stibäthylverbindungen. In dem Jahresberichte für 1855, 579 ff. wurde besprochen, dafs W. Merck darzulegen gesucht hat, die von Löwig und Schweizer ursprünglich als Jod-Stibäthyl $Sb(C_4H_5)_3J_2$ betrachtete Verbindung sei vielmehr $Sb(C_4H_5)_3J + HJ$, und dafs er auch eine octaëdrische als $Sb(C_4H_5)_3J$ betrachtete und eine als $Sb(C_4H_5)_3HJ$ betrachtete Verbindung darstellte. Die als $Sb(C_4H_5)_3J$ betrachtete Verbindung giebt nicht mit Jod, wohl aber sofort mit Jodwasserstoff das s. g. Jod-Stibäthyl. A. Strecker (1) hat der letzteren Verbindung die ihr früher beigelegte Formel $Sb(C_4H_5)_3J_2$ gewahrt und gezeigt, dafs Merck's octaëdrische Verbindung

(1) Ann. Ch. Pharm. CV, 306; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 305; Chem. Gaz. 1858, 270.

ein Oxyjodid $Sb(C_4H_5)_3OJ$ ist; nicht nur stimmen Merck's und Strecker's Analysen besser mit dieser, als mit Merck's früherer Formel, sondern Strecker fügte noch als weiteren Beweis hinzu, dafs bei dem Abdampfen einer Mischung gleicher Aequivalente Stibäthyl-Oxyd und Jod-Stibäthyl dieselbe octaëdrische Verbindung erhalten wird ($Sb(C_4H_5)_3O_2 + Sb(C_4H_5)_3J_2 = 2 Sb(C_4H_5)_3OJ$). Bei Merck's Darstellung dieser Verbindung aus der gemischten Lösung von Jod-Stibäthyl und Stibäthyl fand nach Strecker's Ansicht allmäliger Zutritt von Sauerstoff statt; die aus dieser Lösung nach den octaëdrischen sich absetzenden (vielleicht gleichzeitig mit diesen durch Zersetzung von etwas vorhandenem Wasser sich bildenden) leichter löslichen, von Merck als $Sb(C_4H_5)_3HJ$ betrachteten Krystalle sind nach Strecker wohl $Sb(C_4H_5)_3HJ + HO$. Die von Merck als $Sb(C_4H_5)_3O, SO_3$, $Sb(C_4H_5)_3O, NO_5$ u. s. w. betrachteten Salze werden $Sb(C_4H_5)_3O_2, HO, SO_3$, $Sb(C_4H_5)_3O_2, HO, NO_5$ u. s. w.

Zinnäthyle.

Bezüglich der von Löwig (1) beschriebenen verschiedenen aus Zinn und Aethyl bestehenden Radicale vermuthet Strecker, dafs mehrere derselben identisch und ihre vermeintlichen Jodverbindungen Oxyjodide sein mögen. Besonders das s. g. Jod-Methylenstannäthyl, nach Löwig $Sn_2(C_4H_5)_2J$, hält er für ein Oxyjodid $Sn_2(C_4H_5)_2OJ$ und das darin wie in dem s. g. Jod-Elaylstannäthyl — nach Löwig $Sn_4(C_4H_5)_4J$, nach Strecker's Vermuthung $Sn_4(C_4H_5)_4O_3J$ — enthaltene Radical für identisch mit dem Stannäthyl $nSn(C_4H_5)$. Strecker erörtert weiter die Möglichkeit, dafs die s. g. Aethstannäthyl-Verbindungen Doppelverbindungen von Stannäthyl- und Methstannäthyl-Verbindungen sein mögen [$Sn_4(C_4H_5)_5 = Sn_2(C_4H_5)_3 + Sn_2(C_4H_5)_2$] und die Verbindungen des Aethstannäthyls mit salzbildenden Elementen gleichfalls Sauerstoff enthalten, und ferner,

(1) Jahresber. f. 1852, 577 ff.

dafs die Acetstannäthyl-Verbindungen in ähnlicher Weise Doppelverbindungen von Stannäthyl und einem dritten Radical $Sn_2(C_4H_5)$ sein können $[Sn_4(C_4H_5)_3 = Sn_2(C_4H_5)_2 + Sn_2(C_4H_5)]$. Er hält es für möglich, dafs drei verschiedene Radicale : $Sn_2(C_4H_5)$, $Sn_2(C_4H_5)_2$ und $Sn_2(C_4H_5)_3$ existiren, welche in den von Löwig dargestellten Verbindungen entweder für sich mit Jod, Brom, Sauerstoff u. s. w. vereinigt oder zu je zweien darin enthalten sind.

Ueber ein Zinnäthyl $Sn(C_4H_5)_2$ vgl. S. 392.

Quecksilbermethyl.

Durch die Untersuchungen Frankland's (1), Dünhaupt's (2) und Strecker's (3) waren Verbindungen quecksilberhaltiger organischer Radicale, eines Quecksilbermethyls $Hg_2C_2H_3$ und eines Quecksilberäthyls $Hg_2C_4H_5$, bekannt geworden. G. B. Buckton (4) hat jetzt die Isolirung eines *Quecksilbermethyls* HgC_2H_3 kennen gelehrt. Wird ein inniges Gemenge von Jod-Quecksilbermethyl $Hg_2C_2H_3J$ (welches von Jodmethyl ganz frei ist) und Cyankalium in kleinen Portionen rascher Destillation unterworfen, so entstehen gasförmige und feste Producte, und eine schwere Flüssigkeit geht über, die HgC_2H_3 ist (im Wesentlichen ist die Zersetzung : $Hg_2C_2H_3J + KCy = HgC_2H_3 + KJ + Cy + Hg$; das Cyan hinterbleibt in Form von Paracyan). Diese (durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium zu reinigende) Flüssigkeit ist farblos, von starkem Lichtbrechungsvermögen, fast unlöslich in Wasser, schwach und etwas süfslich riechend, leicht entzündlich und mit leuchtender Flamme unter Verbreitung von Quecksilberdämpfen brennend, leicht löslich in Alkohol und in Aether, zwischen 93 und 96° siedend, von 3,069 spec. Gew.; die Dampfdichte wurde (5) = 8,29 gefunden und berechnet

(1) Jahresber. f. 1852, 574. — (2) Jahresber. f. 1854, 539. — (3) Jahresber. f. 1854, 541. — (4) Chem. Gaz. 1858, 117; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 103; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 383; Chem. Centr. 1859, 125. — (5) Wie Buckton in der folgenden Abhandlung berichtigt; in der unter (4) angef. Abhandl. war die Dampfdichte irrig zu 14,86 angegeben.

sich für HgC_2H_3 und eine Condensation auf 2 Volume zu 7,95. Dieselbe Verbindung läfst sich auch, doch weniger leicht, durch Destillation von $Hg_2C_2H_3J$ mit Kali- oder Kalkhydrat erhalten (hierbei entwickelt sich viel Gas; $2Hg_2C_2H_3J + 2(KO, HO) = HgC_2H_3 + C_2H_4 + 3HgO + HO + 2KJ$). Sie ist unfähig, sich mit Sauerstoff, Chlor u. a. electronegativen Elementen zu vereinigen, und wird bei den Versuchen, solche Verbindungen darzustellen, vollständig zersetzt. Bei der Einwirkung von Jod oder Brom wird unter Zischen Methylgas entwickelt und die Verbindung $Hg_2C_2H_3J$ oder $Hg_2C_2H_3Br$ gebildet; bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure wird Sumpfgas entwickelt und $Hg_2C_2H_3O, SO_3$ oder $Hg_2C_2H_3Cl$ scheidet sich in Krystallen aus. Bei Einwirkung einer verdünnten Säure und metallischen Zinks auf HgC_2H_3 wie auf die Salze von $Hg_2C_2H_3$ tritt Zersetzung zu metallischem Quecksilber und Gasen ein. Mit Zinnchlorid bildet HgC_2H_3 eine krystallinische Verbindung, die durch Wasser zu $Hg_2C_2H_3Cl$ und einem löslichen Zinnsalz zersetzt wird; auch bei der Einwirkung von PCl_3 bildet sich $Hg_2C_2H_3Cl$. Quecksilbermethyl HgC_2H_3 löst leicht Caoutchouc, Harze und Phosphor, aber nur wenig Schwefel; bei dem Erhitzen mit HgJ giebt es $Hg_2C_2H_3J$. — Die Aethylverbindung HgC_4H_5 liefs sich in der für HgC_2H_3 zuerst angegebenen Weise nur in kleiner Menge erhalten, da sie bei der zu ihrer Darstellung nöthigen hohen Temperatur meist sofort zersetzt wird, und es wurde zunächst nur festgestellt, dafs sie über 100^0 siedet und mit einer weniger leuchtenden Flamme als HgC_2H_3 verbrennt. Quecksilbermethyl.

Eine bessere Darstellungsweise dieser Verbindung fand Buckton später, als er die Einwirkung des Zinkäthyls auf Metallsalze u. a. untersuchte (1). Wird wohlgetrock- Zinkäthyl.

(1) Chem. Gaz. 1858, 415; Phil. Mag. [4] XVII, 212; Ann. Ch. Pharm. CIX, 218; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 362; Rép. chim. pure I, 184.

Zinkäthyl. netes Quecksilberchlorid allmälig (die Einwirkung ist so heftig, dafs mit Wasser abgekühlt werden mufs; ein Ueberschufs von Quecksilberchlorid ist zu vermeiden) zu Zinkäthyl gesetzt, so wechseln das Zink und das Quecksilber ihre Stellen, und bei nachheriger Destillation geht *Quecksilberäthyl* HgC_4H_5 als eine schwere, farblose, fast gar nicht riechende Flüssigkeit über (etwa beigemischtes unzersetzt gebliebenes Zinkäthyl wird durch Zusatz von Wasser zersetzt und das dabei sich ausscheidende Zinkoxyd mittelst vorsichtig zugesetzter verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht). Dasselbe siedet zwischen 158 und 160°, zeigt das spec. Gew. 2,444, ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender, etwas rauchender Flamme unter Ausstofsen von Quecksilberdampf, ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht mischbar mit Aether, verhält sich gegen Säuren entsprechend so wie oben für HgC_2H_3 angegeben (verdünnte Säuren wirken nur wenig ein; bei Einwirkung concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelt sich Aethylwasserstoff und ein Salz von $Hg_2C_4H_5$ bildet sich), vereinigt sich mit Quecksilberchlorid zu $Hg_2C_4H_5Cl$; es ergab die Dampfdichte 9,97, während dieselbe sich für HgC_4H_5 und eine Condensation auf 2 Volume zu 8,68 berechnet (etwas über 205° zersetzt sich der Dampf unter schwacher Explosion, anscheinend zu Quecksilberdampf und Aethylgas). Quecksilberäthyl HgC_4H_5 bildet sich auch bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Quecksilberchlorür, unter gleichzeitigem Freiwerden von Quecksilber ($ZnC_4H_5 + Hg_2Cl = HgC_4H_5 + ZnCl + Hg$). Setzt man, in einem vorher mit Kohlensäure- oder Steinkohlengas gefüllten Gefäfse, Jod-Quecksilberäthyl $Hg_2C_4H_5J$ in kleinen Portionen zu Zinkäthyl, so löst sich ersteres und dann scheidet sich Jodzink ab; durch Destillation der resultirenden Masse, Waschen und Rectificiren des Destillats wird Quecksilberäthyl HgC_4H_5 erhalten, und Buckton betrachtet diese Darstellungsweise dieser Verbindung als leichter wie jede andere; in entsprechender Weise läfst sich Queck-

silbermethyl HgC_2H_3 darstellen. — Wird trockenes Chlorblei zu Zinkäthyl gebracht, so erfolgt sofort Einwirkung unter Ausscheidung von metallischem Blei und mäfsiger Wärmeentwickelung; nach Zusatz von überschüssigem Chlorblei wurde die Masse während einiger Minuten mäfsig erwärmt und die überstehende klare Flüssigkeit abgenommen. Diese, an der Luft schwach rauchende, Flüssigkeit scheint eine Verbindung von Zinkäthyl mit bleihaltigen Radicalen (1) zu sein; das Zinkäthyl scheint nicht durch Digeriren mit Chlorblei vollständig beseitigt werden zu können, läfst sich aber durch Destillation grofsentheils entfernen; was bei 140 bis 150° in der Retorte noch rückständig blieb, wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt, wo sich ein bleihaltiges Radical in schweren farblosen Tropfen ausschied. Bei vorsichtiger Destillation des letzteren steigt das Thermometer bald auf 200°; bei höherer Temperatur zersetzt sich der Dampf leicht unter Ausscheidung von metallischem Blei. Das Meiste ging zwischen 198 und 202° über, und dieses ergab die Zusammensetzung $Pb(C_4H_5)_2$; es bildete eine farblose, kaum riechende Flüssigkeit von 1,55 spec. Gew., unlöslich in Wasser, mischbar mit Aether, leicht entzündlich und mit orangefarbener blaugesäumter Flamme unter Bildung eines aus Bleioxyd bestehenden Rauches brennend; diese Substanz scheint nicht ohne theilweise Zersetzung Salze bilden zu können, wird durch schwache Säuren nicht bemerkbar angegriffen, giebt mit concentrirten Säuren bei mäfsigem Erwärmen unter Entwickelung eines Gases krystallisirbare Salze (die mit Salzsäure so hervorgebrachte Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, krystallisirt aus letzterer Lösung in seideartigen, sehr flüchtigen, zum Niefsen und Thränen reizenden Nadeln, Zinkäthyl.

(1) Versuche, die Jod- oder Bromverbindung eines bleihaltigen Radicals durch Einwirkung von gekörntem Blei auf Jod- oder Bromäthyl in zugeschmolzenen Röhren im Sonnenlicht darzustellen, gelangen nicht, auch nicht als die Röhren stark erhitzt wurden.

Zinkäthyl. wird durch längeres Digeriren mit concentrirter Salzsäure zu Chlorblei und flüchtigen Producten zersetzt; bei dem Erwärmen von $Pb(C_4H_5)_2$ mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure entsteht eine krystallinische Masse). — Chlorsilber wirkt auf Zinkäthyl mit einiger Heftigkeit ein; letzteres scheint auch bei Einwirkung von überschüssigem Chlorsilber und starkem Erhitzen theilweise unzersetzt zu bleiben; der Vorgang scheint einfach : $ZnC_4H_5 + AgCl = ZnCl + Ag + C_4H_5$ zu sein. Bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Platinchlorür tritt heftige Einwirkung und Ausscheidung des Platins als Platinschwarz ein; ähnliches tritt bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Kupferchlorür ein, wobei auch eine Verbindung des Kupfers mit Aethyl nicht erhalten wird. — Wird reines Jodstannäthyl SnC_4H_5J geschmolzen zu Zinkäthyl in einer mittelst Wasser kalt gehaltenen Retorte gebracht, dann die hierbei entstandene feste Masse losgebrochen und die Retorte bis zu 210° erhitzt, das Destillat zur Beseitigung von etwas unzersetzt gebliebenem Zinkäthyl mit Wasser und etwas verdünnter Säure behandelt und die so erhaltene Flüssigkeit nochmals fractionirter Destillation unterworfen, so geht bei weitem der gröfste Theil zwischen 170 und 180° als eine farblose, in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Flüssigkeit über; der zwischen 176 und 180° siedende Theil ist ein *Zinnäthyl* $Sn(C_4H_5)_2$; dasselbe ergab das spec. Gew. 1,192, ist geruchlos, gleicht in den äufseren Eigenschaften dem Bleiäthyl $Pb(C_4H_5)_2$, ist übrigens beständiger, ist leicht entzündlich und brennt mit gefärbter Flamme und unter Funkensprühen, wird durch Salzsäure nur schwierig angegriffen. Bei dem Erhitzen mit Salzsäure findet langsam Gasentwickelung statt und eine Chlorverbindung wird gebildet, die reicher an Zinn zu sein scheint als das ursprüngliche Radical, bei gewöhnlicher Temperatur Oelconsistenz hat und nur schwierig krystallisirt, heftig riecht und bei dem Erwärmen stark reizende Dämpfe ausstöfst. Eine entsprechende Bromverbindung entsteht bei Zusatz von Brom zu $Sn(C_4H_5)_2$; sie

ist eine ölige, sehr stark riechende Substanz, welche bei Zusatz von Ammoniak ein Oxyd ausscheidet, das mit Säuren krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Salze bildet.

Erfahrungen bezüglich der Darstellung von Chloroform hat G. Roeder (1) mitgetheilt. Zur Prüfung des Chloroforms empfiehlt L. Roussin (2), dasselbe mit einer der als Doppelnitrosulfurete des Eisens (vgl. S. 193 ff.) bezeichneten Verbindungen (er empfiehlt namentlich das Eisendinitrosulfuret) zu schütteln, wo das Chloroform, wenn es rein ist, farblos bleibt, bei Gehalt an Alkohol, Holzgeist oder Aether aber sich dunkel färbt. Chloroform.

Nach Kekulé (3) bildet sich Chlorpikrin auch (4) bei der Destillation von flüssigem oder festem Chloral mit concentrirter Salpetersäure oder mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure; ferner auch, wenn man eine Mischung von Holzgeist und Schwefelsäure über ein Gemenge von salpeters. Kali und Chlornatrium destillirt. Nach beiden Bildungsweisen ist es als ein Körper der Methylgruppe zu betrachten, als nitrirtes Chloroform oder als Chlormethyl, in welchem Wasserstoff durch Chlor und Untersalpetersäure substituirt ist. Chlorpikrin.

Ueber die Darstellung von wasserfreiem Alkohol hat Rieckher (5) Erfahrungen mitgetheilt. Alkohol.

Ueber die Veränderung der Zusammensetzung von wässerigem Weingeist bei dem freiwilligen Verdunsten desselben, und darüber, dafs hierbei alkoholreichere Flüssigkeit verdampft und alkoholärmere zurückbleibt, hat A. Vogel d. j. (6) Untersuchungen veröffentlicht.

Quet (7) hat die Einwirkung electrischer Funken auf Zersetzungen des Alkohols.

(1) N. Jahrb. Pharm. IX, 231. — (2) J. pharm. [3] XXXIV, 206. — (3) Ann. Ch. Pharm. CVI, 144. — (4) Ueber die Bildung bei Destillation von Salpetersäure, Alkohol und Chlornatrium vgl. Jahresber. f. 1857, 276. — (5) N. Jahrb. Pharm. X, 308. — (6) Wien. Acad. Ber. XXX, 261; Dingl. pol. J. CXLIX, 449; Chem. Centr. 1858, 712. — (7) Compt. rend. XLVI, 903; Instit. 1858, 169; N. Arch. ph. nat. II, 262; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 116.

Zersetzungen des Alkohols. Alkohol untersucht (1). Läfst man die Funken einer Inductionselectrisirmaschine in flüssigem Alkohol überspringen, so zeigt dieser bald saure Reaction, scheidet schwarze Flocken ab und bildet eine harzige Substanz; die Zersetzung und die bei derselben eintretende Gasentwickelung werden durch einen Zusatz von etwas Kali zu dem Alkohol wesentlich befördert. Das sich entwickelnde Gas verhält sich dem bei Zersetzung des Alkohols durch Hitze auftretenden ähnlich, scheint jedoch das Product einer noch weiter vorgeschrittenen Zersetzung zu sein. Bei der Einwirkung desselben auf ammoniakalische Kupferchlorürlösung findet Absorption von Kohlenoxyd und Abscheidung einer mattkupferrothen Substanz statt, welche nach dem Trocknen braun ist und dann etwas über 100° erhitzt oder mit dem Hammer geschlagen unter Lichtentwickelung explodirt; bei dem Erwärmen mit Salzsäure entwickelt diese Substanz ein unter Kohlensäurebildung brennendes Gas. Bei der Einwirkung des bei der Zersetzung des Alkohols durch electrische Funken entstehenden Gases auf eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber entsteht ein weifser, am Licht gelb und dann ziegelroth werdender Niederschlag, welcher getrocknet grau und dann wie die vorhergehende Substanz explodirend ist. Der diesen Verbindungen die explosive Beschaffenheit ertheilende Bestandtheil ist darin nur in geringer Menge enthalten; er wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht hinweggenommen; er ist auch in dem bei Zersetzung des Alkohols in einer sehr stark glühenden Röhre sich bildenden Gase enthalten, sofern dasselbe in ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür oder Chlorsilber ebensolche detonirende Substanzen, wie die eben beschriebenen, hervorbringt.

Alkoholdampf giebt nach Perrot (2) bei fortgesetztem Durchschlagen electrischer Funken erhebliche Mengen Gas

(1) Frühere Untersuchungen vgl. in L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 552; Jahresber. f. 1853, 284, f. 1855, 238. — (2) Compt. rend. XLVI, 180; Instit. 1858, 36; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 114.

und wird zuletzt vollständig zersetzt; es bildet sich dabei kein Wasser, als fester Rückstand bleibt nur eine Spur eines harzigen Products und etwas sich abscheidende Kohle; das sich bildende Gas enthält kein Aethylen. — Bei weiterer Untersuchung dieses und des, wie es scheint, damit übereinstimmenden, bei Zersetzung des Aetherdampfes durch electrische Funken entstehenden Gases fand Perrot (1), dafs sich bei der Einwirkung von Brom auf solches Gas eine farblose, süfse, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit bildet, die sich durch fractionirte Destillation zerlegen läfst in eine bei 135 bis 140° übergehende, bei — 15° nicht erstarrende, bei 0° das spec. Gew. 2,347 ergebende, sich ölig anfühlende, mit rufsender Flamme brennende Flüssigkeit $C_6H_5Br_3$ (2), und in eine gegen 240° übergehende, auch bei — 15° nicht erstarrende, bei 0° das spec. Gew. 2,966 ergebende, schwierig mit röthlicher rufsender Flamme brennende Flüssigkeit, die (aus Alkohol oder Aether dargestellt) 7,8 bis 8,3 pC. Kohlenstoff, 0,9 bis 1,2 pC. Wasserstoff und 90 bis 91,3 pC. Brom ergab. Zersetzungen des Alkohols.

Berthelot (3) hat Bemerkungen über die Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf verschiedene Chlorverbindungen mitgetheilt. Er hebt hervor, dafs hier der Alkohol nicht immer lediglich als Lösungsmittel die Einwirkung befördert, sondern dafs er auch selbst an der stattfindenden Reaction Theil nehmen kann. Berthelot erinnert an das, was er früher (4) bezüglich der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Bromäthyl gefunden, und giebt weiter folgende Beobachtungen. Wird eine Mischung von Kali, Alkohol und Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 oder Chloroform C_2HCl_3 in zu-

(1) Compt. rend. XLVII, 350; Instit. 1858, 286; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 114; Chem. Centr. 1858, 768. — (2) Die Flüssigkeit ist isomer mit dem gebromten Brompropylen; über andere damit isomere Verbindungen $C_6H_5Br_3$ vgl. Jahresber. f. 1857, 462 f., 475. — (3) Ann. ch. phys. [3] LIV, 87; Instit. 1858, 53; Ann. Ch. Pharm. CIX, 118. — (4) Jahresber. f. 1854, 558.

Zersetzungen des Alkohols. geschmolzenen Röhren eine Woche lang auf 100° erhitzt, so bildet sich eine gewisse Menge reines Aethylengas (1); unter denselben Umständen bildet sich bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 oder C_4Cl_4 eine Mischung von Aethylengas und Wasserstoffgas. Dafs hier tiefer gehende, jetzt noch unerklärte Zersetzungen stattfinden, geht weiter daraus hervor, dafs unter jenen Umständen nicht nur aus Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 Kohlensäure C_2O_4, aus Chloroform C_2HCl_3 Ameisensäure C_2HO_3, HO, aus Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 Oxalsäure $C_4O_6, 2 HO$ und überhaupt Verbindungen, die Sauerstoff an der Stelle des Chlors enthalten, gebildet werden, sondern auch verschiedene flüssige Producte und hauptsächlich unlösliche humusartige Substanzen, die den bei der Einwirkung von Alkalien auf Krümelzucker sich bildenden ähnlich sind.

Wird Alkohol durch Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam oxydirt, so entstehen nach Debus' Untersuchungen (2) neben anderen Substanzen Glyoxal $C_4H_2O_4$ und Glyoxylsäure $C_4H_4O_8$ (3). Debus hat die Untersuchung dieser Körper fortgesetzt und über die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal Mittheilungen ge-

(1) Berthelot erinnert hier an Hermann's Beobachtung (Jahresber. f. 1855, 601), dafs Bromoform bei der Zersetzung durch alkoholische Kalilösung eine Mischung von Aethylen- und Kohlenoxydgas giebt (bei der längeren Dauer des obigen Versuchs wurde letzteres unter dem Einflufs des Kali's zu Ameisensäure). — (2) Jahresber. f. 1856, 560; f. 1857, 438. — (3) Delffs (N. Jahrb. Pharm. X, 217) vermuthet nach der Aehnlichkeit zwischen der Glyoxylsäure und der Zuckersäure, beide mögen homolog, letztere $C_6H_6O_8$ sein. Für den glyoxyls. Kalk fand er den Kalkgehalt der Formel $C_4H_3CaO_8$, für den zuckers. Baryt den Barytgehalt der Formel $C_6H_5BaO_8$ entsprechend. Für die Darstellung der Glyoxylsäure fand er es vortheilhaft, das ursprüngliche, durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol entstehende Product vorsichtig weiter einzudampfen als dies Debus vorschrieb; es bilden sich dann nur unbedeutende Spuren von Glycolsäure und zugleich werde unmittelbar ein fast farbloses Glyoxal erhalten.

macht (1). Wird eine syrupdicke Lösung von Glyoxal bei 60 bis 70° mit ihrem 3fachen Volum gleichfalls erwärmter concentrirter Ammoniakflüssigkeit gemischt, so tritt Bräunung der Flüssigkeit, schwaches Aufbrausen und nach einigen Minuten Ausscheidung kleiner Krystallnadeln ein. Wenn die Menge dieser Krystalle bei 60 bis 70° nicht mehr zunimmt, läfst man erkalten, trennt die noch stark gefärbten Krystalle von der Flüssigkeit durch Filtriren, wascht sie mit kaltem Wasser, löst sie in sehr verdünnter Salzsäure, behandelt die Lösung mit Thierkohle und versetzt das Filtrat langsam mit sehr verdünntem Ammoniak, wo sich ein aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver ausscheidet (ist dieses noch nicht farblos, so wird das Auflösen in Salzsäure u. s. w. wiederholt). Dieses Pulver ist eine neue, als *Glycosin* bezeichnete Base. Das Glycosin bildet ein aus abgestumpften, gestreiften Prismen bestehendes, bei dem Zerreiben stark electrisch werdendes, weich anzufühlendes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches auf Platinblech erhitzt ohne Schmelzung und Hinterlassung eines Rückstandes verdampft, zwischen zwei Uhrgläsern bei vorsichtigem Erwärmen sublimirt werden kann und dann ein aus Nadeln bestehendes voluminöses Sublimat bildet. Es ist fast unlöslich in kaltem, nur wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Salzsäure und Essigsäure. Die salzs. Lösung giebt nach dem Concentriren im Wasserbad grofse Krystalle von salzs. Glycosin; sie giebt mit oxals. Ammoniak bald, namentlich bei dem Umrühren, einen krystallinischen Niederschlag von oxals. Glycosin, mit Jodkalium und Eisenchlorid keine Fällung, mit Kupferchlorid einen grünen, mit Quecksilberchlorid einen schweren krystallinischen Niederschlag. Der Stickstoffgehalt des Glycosins

Zersetzungen des Alkohols.

(1) Ann. Ch. Pharm. CVII, 199; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 766; J. pr. Chem. LXXVI, 381; Ann. ch. phys. [3] LIV, 309; Rép. chim. pure I, 74; Chem. Gaz. 1858, 352; Phil. Mag. [4] XVII, 210; Sill. Am. J. [2] XXVII, 125.

[illegible] entsprach der Formel $C_{12}H_6N_4$; letztere wurde durch die vollständige Analyse des Platindoppelsalzes bestätigt, welches ein gelbes Krystallpulver ist (1) und die Zusammensetzung $C_{12}H_6N_4, 2ClH + 2PtCl_2$ hat. Die Bildung des Glycosins aus Glyoxal und Ammoniak erklärt sich nach der Gleichung: $3C_4H_2O_4 + 4NH_3 = C_{12}H_6N_4 + 12HO$. Debus erinnert, daſs das Glyoxal einige der charakteristischen Eigenschaften der Aldehyde zeigt und sich diesen auch in seinem Verhalten zu Ammoniak nähert: wie 3 Aeq. Benzoylwasserstoff mit 2 Aeq. Ammoniak sich unter Elimination von 6HO zu Amarin vereinigen, so 3 Aeq. Glyoxal mit 4 Aeq. Ammoniak unter Elimination von 12HO zu Glycosin. Er hebt hervor, daſs im letzteren Falle eine im Aequivalent 4 At. Stickstoff enthaltende Base von dem Ammoniak abgeleitet wird, und betrachtet als die wahrscheinlichste rationelle Formel des Glycosins: $N_4 \begin{cases} C_4H_2 \\ C_4H_2 \\ C_4H_2 \end{cases}$, wo C_4H_2 ein 4atomiges Radical. — Die braune Mutterlauge, aus welcher sich das Glycosin ursprünglich absetzte, läſst, wenn sie zur Entfernung des freien Ammoniaks bei gelinder Wärme zu Syrupconsistenz eingedampft wird, einen dunkelbraunen nicht krystallisirenden Rückstand, welcher aber nach dem Vermischen mit dem 2fachen Volum einer lauwarm gesättigten Oxalsäurelösung bald eine groſse Menge von Krystallen absetzt, die durch Auflösen in Wasser, Behandeln mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden können. Diese Krystalle (farblose Prismen, die sich bei 125° noch nicht verändern, auf Platinblech erhitzt leicht schmelzen und sich in weiſsen

(1) Bei allmäligem Zusatz von Platinchlorid zu ziemlich concentrirter Lösung von salzs. Glycosin scheidet sich zuerst ein gelbbrauner, dann erst ein goldgelber Niederschlag aus; letzterer (der die oben angegebene Zusammensetzung hat) scheint bei der Einwirkung von viel Wasser Platinchlorid zu verlieren.

Dämpfen verflüchtigen) sind das oxals. Salz einer als *Glyoxalin* bezeichneten Base, $C_6H_4N_2, C_4H_2O_8$. Zur Isolirung dieser Base wird die Lösung des oxals. Salzes mit Kreide versetzt längere Zeit auf 100° erwärmt, und die nach beendigter Zersetzung filtrirte Flüssigkeit eingedampft. Das Glyoxalin krystallisirt schwierig und nur aus syrupdicker Lösung in concentrisch vereinigten Krystallen; es schmilzt leicht, riecht schwach nach Fischen, verflüchtigt sich in höherer Temperatur in dicken weifsen Dämpfen, zerfliefst an feuchter Luft, löst sich leicht in Wasser zu Flüssigkeit, die Curcumapapier bräunt und geröthetes Lackmuspapier bläut; es neutralisirt starke Säuren, fällt Eisen- und Kupferchlorid (überschüssig zugesetzt löst es das Kupferoxyd mit blauer Färbung) und salpeters. Silberoxyd, aber nicht die Kalksalze. Das Platindoppelsalz des Glyoxalins — ein gelber krystallinischer Niederschlag, der bei dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser sich in orangerothen Prismen ausscheidet — ist $C_6H_4N_2, HCl + PtCl_2$. Die braune Mutterlauge, aus welcher sich das saure oxals. Glyoxalin absetzte, enthält Ameisensäure. Das Glyoxalin bildet sich entsprechend der Gleichung : $2 C_4H_2O_4 + 2 NH_3 = C_6H_4N_2 + C_2H_2O_4 + 4 HO$. Diese Umsetzung des Glyoxals zu Glyoxalin ist bei der Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal die vorherrschende; es wird hierbei viel mehr Glyoxalin als Glycosin gebildet. Zersetzungen des Alkohols.

Jacquemin und Liès-Bodart (1) haben Mittheilungen gemacht über die bei dem Mischen von Schwefelsäurehydrat und Aether unter Wärmeentwickelung sich bildende Flüssigkeit; 1 Aeq. Schwefelsäure könne 1 Aeq. Aether in der Art binden, dafs der Geruch des letzteren nicht mehr wahrnehmbar sei, und diese (als äthylirte Schwefelsäure bezeichnete) Flüssigkeit wird durch Erwärmen Aether.

(1) Compt. rend. XLVI, 990; Instit. 1858, 184; J. pr. Chem. LXXIV, 442.

oder Zusatz von Wasser oder Alkohol unter Austreiben des Aethers zersetzt.

Aether-Natron. Nach Geuther (1) wird Aether-Natron $C_4H_5NaO_2$ bei der Einwirkung von Kohlenoxydgas bei 100° zu ameisens. Natron; er nimmt an, dafs das Aether-Natron zunächst zu Aethylen und Natronhydrat zerfalle, welches letztere mit Kohlenoxyd Ameisensäure bilde; das Freiwerden von Aethylen liefs sich indessen nicht direct nachweisen. Nach Wanklyn (2) stammte wohl das hier gefundene ameisens. Natron davon her, dafs dem zum Versuch verwendeten Aether-Natron Natronhydrat beigemischt war; nach seinen Versuchen ist Kohlenoxydgas bei 100° auf Aether-Natron ohne Einwirkung, und Aethylengas wird hierbei nicht frei.

Jodäthyl. Nach Schlagdenhauffen (3) zersetzen sich Cyanquecksilber und Jodäthyl schon bei dem Verdunsten der gemischten alkoholischen Lösung in geringer Menge, vollständiger bei dem Erhitzen solcher Lösung in zugeschmolzener Röhre auf 120°. Jodmethyl und Jodamyl bewirken unter denselben Umständen gleichfalls die Zersetzung des Cyanquecksilbers. Bei dem Erhitzen von trockenem Cyankalium mit Alkohol und Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre auf 100° tritt bald Zersetzung zu Jodkalium und Cyanäthyl ein; Jodmethyl zeigt unter denselben Umständen, Jodamyl erst bei etwa 140° entsprechende Einwirkung. Cyanbaryum verhält sich wie Cyankalium; Cyanzink scheint auf Jodäthyl bei 140 bis 160° nicht einzuwirken; Cyansilber giebt bei 160° und Cyanblei bei 180° mit Jodäthyl Jodmetall und Cyanäthyl.

Schwefeläthyl. A. Loir (4) hat, im Anschlufs an seine Untersuchungen über die Verbindungen des Schwefeläthyls und Schwefel-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 73. — (2) Ann. Ch. Pharm. CX, 111; Proc. London R. Soc. IX, 697. — (3) Compt. rend. XLVII, 740; XLVIII, 228; Instit. 1858, 376; 1859, 35; J. pharm. [3] XXXV, 205; Ann. Ch. Pharm. CIX, 254; vgl. Jahresber. f. 1853, 499. — (4) Compt. rend. XLVI, 1280; Instit. 1858, 282; Ann. Ch. Pharm. CVII, 234; J. pr. Chem. LXXV, 249; Chem. Centr. 1858, 654; ausführlich Ann. ch. phys. [3] LIV, 42; J. pharm. [3] XXXIV, 87.

methyls mit Chlormetallen (1), die entsprechenden Verbindungen mit Jodmetallen untersucht. Das Schwefeläthyl läfst sich mit Quecksilberjodid nur indirect verbinden, durch mehrstündiges Erhitzen einer Mischung von Alkohol, Jodäthyl und der Verbindung $C_4H_5S, HgCl$ in einem zugeschmolzenen Gefäfse auf 100°, wo Chloräthyl entsteht und eine gelbe Substanz theils sich als untere rasch erstarrende Schichte ausscheidet, theils bei dem Erkalten der oberen Schichte auskrystallisirt; oder durch Erhitzen von fein gepulvertem Schwefelquecksilber mit Alkohol und Jodäthyl in derselben Weise, wo bei dem Erkalten ein gelber Körper auskrystallisirt. Die auf eine dieser beiden Arten erhaltene gelbe Verbindung läfst sich mittelst siedenden Alkohols, in welchem sie wenig löslich ist, rein darstellen; sie sieht aus wie Schwefel, hat die Zusammensetzung C_4H_5S, HgJ, verändert bei dem Reiben nicht die Farbe, schmilzt bei 110°, erstarrt bei dem Erkalten strahlig-krystallinisch, zersetzt sich über 180° zu Schwefeläthyl und Jodquecksilber. — Bei Anwendung der Methylverbindungen an der Stelle der Aethylverbindungen nach einem der eben angegebenen Verfahren wird die Verbindung C_2H_3S, HgJ erhalten; sie ist gleichfalls gelb, schmilzt bei 87° und zersetzt sich über 165° zu Schwefelmethyl und Jodquecksilber.

Schwefeläthyl.

Nach A. Kremer (2) wirkt Ammoniakgas auf Schwefelcyanäthyl nicht ein. Bei Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf Schwefelcyanäthyl scheidet sich, rascher in der Wärme, eine schwarzbraune Substanz ab. Bei mehrtägigem Erhitzen von Schwefelcyanäthyl mit dem 4 fachen Volum concentrirten wässerigen Ammoniaks im zugeschmolzenen Rohr auf 100° schied sich ein schwarzer Körper ab (dieser war bei starkem Erhitzen gröfstentheils flüchtig, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Ammoniak,

Schwefelcyanäthyl.

(1) Jahresber. f. 1853, 498. — (2) J. pr. Chem. LXXIII, 365; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 510.

leicht löslich mit dunkler Färbung in fixen Alkalien, aus welchen Lösungen er sich nach einiger Zeit theilweise abschied, und ergab nicht weiter gereinigt 41,4 pC. C, 8,9 H, 41,5 N); die braune wässerige Lösung enthielt neben freiem Ammoniak Cyanammonium, kohlens. und oxals. Ammoniak und Harnstoff, und gleichzeitig hatte sich Zweifach-Schwefeläthyl gebildet. Aus C_4H_5, C_2NS_2 tritt somit hier C_2N aus, welches sich mit Ammoniak weiter umsetzt. — Auf Schwefelcyanamyl wirkt das Ammoniak in ähnlicher Weise, doch schwieriger, ein.

Aethylwasserstoff. F. Schickendantz (1) hat die Absorptionscoëfficienten des (durch Einwirkung von Wasser auf Zinkäthyl dargestellten) Aethylwasserstoffs für Wasser untersucht; er fand dieselben

für	2°,0	6°,2	8°,3	15°,5	21°,5
=	0,087576	0,074754	0,068751	0,054808	0,045589,

ausdrückbar durch die Interpolationsformel :

$$c = 0,094556 - 0,0035824\ t + 0,00006278\ t^2.$$

Die nach letzterer sich berechnenden Werthe stimmen nahe mit den für Methyl (2) gefundenen überein; die Curven, welche die Absorptionscoëfficienten beider isomerer Gase darstellen, sind nahezu parallel und nur wenig von einander verschieden.

Amylalkohol. H. v. Gilm (3) untersuchte das Verhalten des Amylalkohols unter jenen Bedingungen, unter welchen der Aethylalkohol Knallsäure liefert. Als 10 Th. Amylalkohol zu einer 60° warmen Lösung von 2 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpetersäure gesetzt wurden, trat alsbald eine äufserst heftige Reaction ein; aus der abgekühlten Flüssigkeit schied sich ein weifses körnig-krystallinisches Salz aus, nach Gilm ein Doppelsalz von oxals. Quecksilberoxydul und salpeters. Quecksilberoxyd, $C_4Hg_4O_8 + HgNO_6$. Auch bei Versuchen,

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 116; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 219; Rép. chim. pure I, 216. — (2) Jahresber. f. 1855, 281 f. — (3) Wien. Acad. Ber. XXX, 124; J. pr. Chem. LXXV, 49; Chem. Centr. 1858, 595.

wo die Verhältnisse der zur Einwirkung gebrachten Substanzen oder der Concentrationsgrad der Säure abgeändert oder die Einwirkung gemäfsigt wurde, bildete dieses Salz sich in wechselnder Menge, oder Aetherarten wurden vorzugsweise gebildet, aber niemals wurde eine dem Knallquecksilber an die Seite zu setzende Verbindung erhalten.

Salpetrigs. Amyl.

F. Guthrie (1) untersuchte an dem salpetrigs. Amyl den Siedepunkt (wasserfreies siedet bei 99° unter 756mm Druck, wasserhaltiges 2 bis 3° niedriger), die Mischbarkeit mit anderen Flüssigkeiten und das Lösungsvermögen, die Wirkungen auf den Organismus (das Einathmen sehr kleiner Mengen seines Dampfes bewirkt vorübergehend Blutandrang nach dem Hals und sehr vermehrten Herzschlag), das Verhalten des Dampfes in der Hitze (derselbe zersetzt sich bei etwa 260° mit schwacher Explosion und blasser Flamme) und die Einwirkung anderer Substanzen. Wirken Zink und verdünnte Schwefelsäure auf eine weingeistige Lösung von salpetrigs. Amyl ein, so entsteht Amylalkohol, Ammoniak wird gebildet und mit den Alkoholdämpfen verflüchtigt sich salpetrigs. Aethyl. Auch bei der Einwirkung von Kalium wird Amylalkohol gebildet. Bei dem Einleiten von Chlorgas in salpetrigs. Amyl wird Wärme frei, Salzsäure entwickelt und die Flüssigkeit erst roth, dann olivengrün, dann blafsgrün gefärbt (der Chlorgehalt ist in letzterem Zeitpunkt so, wie wenn in $3(C_{10}H_{11}O, NO_3)$ 1H durch 1 Cl ersetzt wäre), und fährt man dann mit dem Einleiten von Chlor im zerstreuten Tageslicht unter Erwärmen auf 100° fort, so lange ersteres einwirkt, so entsteht eine, durch Schütteln mit Quecksilber und wässerigem Ammoniak zu reinigende, farblose, an Ananas erinnernd riechende, sehr bitter schmeckende, in Wasser unlösliche, bei 90° ins Sieden kommende aber sich dabei zersetzende Flüssigkeit von

(1) Chem. Soc. Qu. J. XI, 245; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXI, 82; Rép. chim. pure I, 258.

Salpetrigs. Amyl. 1,233 spec. Gew. bei 12° und der ungefähren Zusammensetzung $C_{10}H_9Cl_2O, NO_3$; Guthrie bezeichnet dieselbe als *salpetrigs. Dichloramyl.* Phosphor wird bei Temperaturen bis zu dem Schmelzpunkt desselben vom salpetrigs. Amyl einfach gelöst, während bei höheren Temperaturen chemische Einwirkung unter solcher Wärmeentwicklung (die Temperatur kann zuletzt bis auf 121° steigen) vor sich geht, dafs sie, einmal eingeleitet, von selbst sich unterhält; dabei findet Gasentwicklung statt (eine im Anfang der Einwirkung genommene Gasprobe enthielt 70 pC. Stickstoff, 4 Stickoxyd und 26 Stickoxydul; das letztere fand sich in gröfserer Menge in dem gegen das Ende der Einwirkung sich entwickelnden Gas), und in dem Rückstand ist eine, durch Oxydirenlassen des noch freien Phosphors an der Luft, Erhitzen auf 150°, wiederholtes Lösen des Rückständigen in Alkohol und Fällen mit Wasser zu reinigende Säure enthalten, welche Guthrie als *amylonitrophosphorige Säure* bezeichnet. Letztere ist, im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, eine hellbraune ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,02 bei 20°, 1,00 bei 70°, welche erst über 160° unter Schwärzung und Entwicklung von Amylwasserstoff zersetzt wird; sie ergab die Zusammensetzung $C_{20}H_{22}PNO_8$. Das Kalisalz dieser Säure, erhalten durch Behandeln derselben mit alkoholischer Kalilösung, Sättigen des überschüssigen Kali's mit Kohlensäure, Eindampfen der filtrirten alkoholischen Lösung, ist eine gelbliche, feinkörnige, sehr zerfliefsliche Masse, deren Lösung bei wechselseitiger Zersetzung mit anderen Metallsalzen das Kupfer-, das Baryt-, das Silber- und das Bleisalz der amylonitrophosphorigen Säure als anfangs flockige, dann zu gummiartigen Massen werdende Niederschläge giebt; alle diese Salze scheinen zweibasische zu sein.

Selencyanallyl. Wöhler (1) hat Versuche mitgetheilt, welche Schiellerup zur Darstellung von Selencyanallyl (Senföl, in wel-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 125; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 383.

chem der Schwefel durch Selen vertreten ist) ausgeführt hat. Selencyankalium läfst sich darstellen durch Lösen von (durch schweflige Säure kalt gefälltem) rothem Selen in Cyankaliumlösung (die Lösung erfolgt leicht; dem Cyankalium beigemischtes cyans. Kali kann durch Kochen zerstört werden; das Selencyankalium läfst sich mittelst Alkohol vom kohlens. Kali trennen). Gleiche Aequivalente Selencyankalium in alkoholischer Lösung und Jodallyl 12 Stunden lang so, dafs das Verdampfende condensirt zurückflofs, erhitzt und dann destillirt gaben ein Destillat, aus welchem Wasser ein gelbes schweres Oel von äufserst widrigem Knoblauchgeruch abschied, das sich an der Luft allmälig durch frei werdendes Selen röthete, auf der Haut keine Entzündung bewirkte, bei der Einwirkung von concentrirter Ammoniakflüssigkeit, auch bei 100°, Nichts Krystallisirendes bildete; durch Behandlung mit Chlorcalcium und Rectification wurde es farblos erhalten, zeigte aber auch dann keinen constanten Siedepunkt (dieser stieg von 150 auf 184°; das bei 150° Siedende ergab 38,5 pC. C und 42 Se, während die Formel C_6H_5, C_2NSe_2 32,6 pC. C und 54,4 pC. Se verlangt). Selencyanallyl.

Dafs bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Nitrobenzol, wo Azobenzid, Azoxybenzid, Anilin, Oxalsäure u. a. entstehen, Mitwirkung des Alkohols und Zersetzung desselben stattfindet, haben Béchamp und Saint-Pierre (1) in der Art dargethan, dafs sie Aether-Natron, welches mit Nitrobenzol dieselben Zersetzungsproducte bildet, in gewogener Menge auf es einwirken liefsen und andererseits die Menge des nach der Einwirkung noch vorhandenen Alkohols bestimmten. Nitrobenzol.

Durch Destillation der wasserfreien Benzoësäure-Salicylsäure hatte Gerhardt (2) eine damals als Benzoyl bezeich- Tolnyls. Phenyl.

(1) Compt. rend. XLVII, 924; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 177. — (2) Jahresber. f. 1852, 457.

nete Substanz erhalten, welche List und Limpricht (1) als benzoës. Phenyl erkannten. G. Kraut (2) hat in ähnlicher Weise das toluyls. Phenyl dargestellt. Durch Mischen von trockenem salicyls. Natron mit der äquivalenten Menge Chlortoluyl, Erhitzen bis der Geruch nach letzterem verschwunden ist, Schütteln der resultirenden Masse mit einem Gemenge von Wasser und Aether (oder Schwefelkohlenstoff) bis zur vollständigen Lösung, und Verdunstenlassen der von der wässerigen Schichte getrennten und mit Wasser gewaschenen ätherischen Lösung wird die *wasserfreie Toluylsäure-Salicylsäure* als eine gelbliche zähe Masse erhalten. Bei der trockenen Destillation derselben geht das toluyls. Phenyl als farbloses, bald erstarrendes Oel über, welches durch kurz andauerndes Sieden mit sehr verdünnter Kalilauge und Umkrystallisiren aus einer Mischung von Weingeist und Aether gereinigt wird; es ist $C_{12}H_5O, C_{16}H_7O_3$, krystallisirt in perlglänzenden weifsen Blättchen, riecht beim Erwärmen geranienartig, schmilzt bei 71 bis 72°. — Das cumins. Phenyl hatte Kraut schon früher (3) in entsprechender Weise aus wasserfreier Cuminsäure-Salicylsäure dargestellt; es schmilzt bei 57 bis 58°; wird es mit salpeters. Natron gemengt in concentrirte Schwefelsäure eingetragen und zum Sieden erhitzt, so zerfällt es in seine Bestandtheile und es entsteht freie Dinitrocuminsäure.

Cumins. Phenyl.

Nitrophensäure (Nitrophenol).

Kokscharow (4) hat die Krystallform der Nitrophensäure (des Nitrophenols) und einiger ihrer Salze untersucht. Die Nitrophensäure krystallisirt in Prismen von 132°49′ und 47°11′, mit starker Abstumpfung der stumpferen und der schärferen Kanten; wegen Mangels gut ausgebildeter Endflächen liefs sich nicht bestimmen, ob die Krystalle dem rhombischen oder dem monoklinometrischen Systeme zuge-

(1) Jahresber. f. 1854, 412. — (2) Arch. Pharm. [2] XCVI, 271; Chem. Centr. 1859, 84. — (3) In seiner Dissertation über Cuminol und Cymen; Göttingen 1854. Vgl. auch Jahresber. f. 1854, 605. — (4) Petersb. Acad. Bull. XVII, 273; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 153.

hören. Die morgenrothen Krystalle des nitrophens. Baryums sind monoklinometrische Combinationen 0 P . ∞P . ∞P∞, manchmal mit +P und —P; es ist ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 77°26′, das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1,76266 : 1 : 0,79131, der Winkel der beiden ersteren Axen = 80°48′. Auch das nitrophens. Silber krystallisirt monoklinometrisch, mit den Flächen 0P . +P . ∞P . +²/₃P∞ . + P∞, mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1,06611 : 1 : 0,45830, dem Winkel der beiden ersteren Axen = 40°30′, den Neigungen +P : +P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 129°10′, ∞P : ∞P daselbst = 70°25′.

In dem vorhergehenden Jahresber., S. 454, wurde erwähnt, dafs Fritzsche unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf in wässeriger Lösung befindliches Phenol neben dem Nitrophenol (der Nitrophensäure) $C_{12}H_5(NO_4)O_2$ auch eine damit isomere krystallinische, aber nicht flüchtige Säure gefunden habe. Er hat jetzt (1) über diese neue Säure, welche er als *Isonitrophensäure* bezeichnet, Ausführlicheres mitgetheilt. — Diese Säure bildet sich gleichzeitig mit dem Nitrophenol schon bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf das wässerige Phenol. Will man, nach dem Abdestilliren des Nitrophenols, die Isonitrophensäure aus dem Destillationsrückstand darstellen, so ist es von Wichtigkeit, dafs dieser nicht, in Folge überschüssig angewendeter Salpetersäure, Dinitrophenol enthalte. Zweckmäfsig löst man nach Fritzsche 4 Th. Phenol in 100 Th. heifsen Wassers, setzt 5 Th. rauchende Salpetersäure von 1,51 spec. Gew., die vorher mit 20 Th. Wasser Isonitrophensäure.

(1) Petersb. Acad. Bull. XVII, 145; J. pr. Chem. LXXV, 257; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CX, 155; Chem. Centr. 1858, 865; Ann. ch. phys. [3] LV, 487; Instit. 1859, 54. Fritzsche's Untersuchungen über die Nitrophensäure finden sich auszugsweise auch Ann. Ch. Pharm. CX, 150; Ann. ch. phys. [3] LV, 485.

Isonitrophensäure.

verdünnt worden, hinzu, und destillirt nun etwa ein Drittheil oder die Hälfte der Mischung ab. Das Destillat enthält viel Nitrophenol; der Rückstand enthält kein Dinitrophenol, sondern besteht aus einem gröfstentheils an den Wänden des Destillationsgefäfses festsitzenden dunkelbraunen harzartigen Körper und einer brandgelben, bei dem Erkalten durch Ausscheiden von Oeltröpfchen sich trübenden Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit, und ebenso der durch Kochen der harzartigen Masse mit Wasser bereitete Auszug, wird heifs filtrirt und sofort mit einem Ueberschufs von Aetznatron versetzt, in welchem das Natriumsalz der Isonitrophensäure unlöslich ist (1). Nach dem Erkalten trennt man das als gelbes Krystallpulver abgeschiedene Natriumsalz von der Flüssigkeit mittelst Filtriren durch Glaspulver, wascht es mit etwas verdünnter Natronlauge und krystallisirt es aus der möglichst kleinen Menge kochenden Wassers um, wo es sich bei dem Erkalten dieser Lösung in tafelförmigen oder prismatischen Krystallen ausscheidet. Um die Isonitrophensäure zu isoliren, wird zweckmäfsig eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung des Natriumsalzes bei etwa 40° mit Salzsäure versetzt, bis die zuvor gelbe Flüssigkeit farblos geworden ist; bei dem Erkalten scheidet sich die Säure erst in ölartigen Tröpfchen, dann in farblosen feinen Nadeln ab. Sollen letztere durch Umkrystallisiren noch gereinigt werden, so ist bei der Lösung das Wasser nicht über 40° warm anzuwenden, da sonst Säure im flüssigen Zustand ausgeschieden werden könnte, wo sie gewöhnlich gelbröthliche, auch nach dem Erstarren noch bleibende Färbung zeigt. Aufser in farblosen feinen Nadeln, wie die Isonitrophensäure fast immer aus, namentlich reinerer, wässeriger Lösung krystallisirt, kann sie auch in voluminöseren, bei Einwirkung von Luft und Licht sich

(1) Dieses Natriumsalz kann auch durch Sättigen der es enthaltenden Flüssigkeit mit Chlornatrium ausgefällt werden.

gelbröthlich färbenden Krystallen erhalten werden, namentlich bei langsamem Verdunsten ihrer ätherischen Lösung. Fritzsche unterscheidet diese beiden Zustände, bei welchen die Zusammensetzung ganz dieselbe ist, als die farblose und die gefärbte Modification; es findet indessen hier kein Dimorphismus statt, sofern nach Kokscharow (vgl. S. 413) beiderlei Formen dem monoklinometrischen Systeme angehören und die an ihnen vorkommenden Gestalten identische oder auf einander beziehbare sind. Bezüglich der Einzelnheiten über die Bildung dieser Modificationen und ihres Uebergangs in einander verweisen wir auf die Abhandlung. In Alkohol ist die Isonitrophensäure sehr leicht löslich; Wasser trübt die Lösung milchig und die sich allmälig sammelnde Säure bleibt, wenn nur wenig Wasser zugesetzt war, tagelang flüssig. Die Säure schmilzt trocken bei etwa 110°, unter Wasser schon bei 40 bis 50°. Stark erhitzt kocht sie und geht gröſstentheils unzersetzt über; sie verflüchtigt sich auch schon bei niedrigeren Temperaturen, selbst unter ihrem Schmelzpunkt, bemerkbar, auch bei dem Kochen mit Wasser mit den Wasserdämpfen. Sie ist geruchlos, schmeckt süſslich und dann brennend; sie ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_5NO_6$. Sie ist eine schwache Säure, treibt zwar aus kohlens. Alkalien und Magnesia alba Kohlensäure aus, greift aber kohlens. Erdsalze selbst beim Kochen kaum an. Sie bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale, die im wasserhaltigen Zustande meist gelb oder braungelb, im wasserfreien meist ziegelroth sind, und saure, welchen aber das zweite Aeq. Säure durch Behandlung mit Aether vollständig entzogen werden kann; da sie nur Eine Aethylverbindung eingeht, ist sie doch als einbasische Säure zu betrachten. Das neutrale Ammoniumsalz (erhalten aus einer Lösung der Säure in warmer überschüssiger Ammoniakflüssigkeit) und das saure (erhalten durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure zu einer kalt gesättigten Lösung des vorhergehenden) krystallisiren in brandgelben Nadeln; beide Salze schmelzen bei dem Erhitzen und verlieren ihren Ammoniakgehalt. Die

Isonitrophensäure.

Isonitrophenolsäure. Säure löst sich leicht in verdünnter Kalilauge; überschüssiges Kali fällt aus dieser Lösung das neutrale Salz als goldgelben, mikroscopisch-krystallinischen Niederschlag, welcher aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt goldgelbe aus verworrenen Krystallen zusammengesetzte Krusten $C_{12}H_4KNO_6 + 4HO$ giebt (das Wasser entweicht bei 130°; es wird bei dem Liegen des entwässerten Salzes an der Luft wieder angezogen); aus der mit etwas Essigsäure versetzten kalten concentrirten Lösung dieses Salzes, oder einer Lösung gleicher Aeq. neutralen Salzes und freier Säure, krystallisirt das saure Salz in prismatischen Krystallen, welche auch 4 Aeq. Wasser zu enthalten scheinen, gleichzeitig mit dem Wasser bei dem Erwärmen aber auch schon freie Säure zu verlieren anfangen. Eine Lösung des wie S. 408 angegeben bereiteten Natriumsalzes giebt bei gewöhnlicher Temperatur gelbbraune Krystalle $C_{12}H_4NaNO_6 + 8HO$, welche an der Luft unter Verlust von 4HO undurchsichtig und gelb werden; bei 110° wird das Salz wasserfrei und ziegelroth (an der Luft werden dann 4HO unter gelber Färbung wieder angezogen). Eine kalt gesättigte Lösung dieses neutralen Natriumsalzes setzt auf tropfenweisen Zusatz von Essigsäure bald prismatische Krystalle des sauren Salzes ab; dieses bildet nach dem Umkrystallisiren aus Wasser orangegelbe feine Prismen $C_{12}H_4NaNO_6 + C_{14}H_5NO_6 + 4HO$. Aus einer Mischung der Lösungen von Chlorbaryum und dem neutralen Natriumsalz krystallisirt das neutrale Baryumsalz in braungelben monoklinometrischen Prismen mit der basischen Endfläche, $C_{12}H_4BaNO_6 + 8HO$ (an der Luft entweichen langsam gegen 4HO; bei 120° wird das Salz wasserfrei); bei dem Verdunsten einer Lösung gleicher Aeq. des neutralen Salzes und der freien Säure scheidet sich das saure Salz in deutlichen Krystallen $C_{12}H_4BaNO_6 + C_{12}H_5NO_6 + 4HO$ aus. In gleicher Weise wurden bereitet das neutrale Strontiumsalz, welches in gelben Nadeln $C_{12}H_4SrNO_6 + 7HO$ krystallisirt, und das in hellgelben Prismen krystallisirende saure Strontiumsalz; ferner das

neutrale Calciumsalz, welches in gelben Nadeln $C_{12}H_4CaNO_6$ + 4HO krystallisirt, und das saure Calciumsalz, welches sich bei dem Erkalten der heifs bereiteten Lösung in feinen, kurzen und flachen Prismen $C_{12}H_4CaNO_6 + C_{12}H_5NO_6$ + 8HO ausscheidet. Aus der Mischung heifser Lösungen des Natriumsalzes und von schwefels. Magnesia, oder aus der durch Kochen von Isonitrophensäure mit überschüssiger Magnesia alba dargestellten Lösung, krystallisirt das neutrale Magnesiumsalz in flachen Prismen oder Tafeln $C_{12}H_4MgNO_6$ + 8HO; ein saures Magnesiumsalz liefs sich nicht erhalten. Zink- und Kupfersalze fällen aus den Lösungen isonitrophens. Salze basische Salze, während freie Isonitrophensäure gelöst bleibt. Ein neutrales Bleisalz liefs sich nicht darstellen; bei tropfenweisem Zusatz einer Lösung des Natriumsalzes zu einer kochenden Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd entsteht ein zuerst flockiger orangefarbener Niederschlag, der aber sehr bald körnig-krystallinisch wird und dann unter dem Mikroscop sechsseitige Tafeln zeigt, welche die Zusammensetzung $3\,C_{12}H_4PbNO_6 + 2\,PbO$ haben; ein saures Bleisalz wurde u. a. bei dem Erkalten einer Lösung von Isonitrophensäure in heifsem wässerigem einfach-essigs. Bleioxyd in hellgelben Nadeln, nach dem Umkrystallisiren $4\,C_{12}H_4PbNO_6 + C_{12}H_5NO_6$, erhalten. Die aus isonitrophens. Salzen und Silberlösung entstehenden Niederschläge sind verschieden je nach der Constitution der Salze, der Concentration, dem Mengenverhältnifs und der Temperatur der Lösungen, und der Art des Zusammenbringens; wird unter Umrühren salpeters. Silber zu kaltem wässerigem neutralem isonitrophens. Ammoniak getropft, so entsteht nach vorübergehender milchiger Trübung und Bildung eines rothen Niederschlags zuletzt ein bleibender hellgelber krystallinischer Niederschlag eines Silber und Ammonium enthaltenden isonitrophens. Doppelsalzes, während bei dem Zutropfen von isonitrophens. Ammoniak zur Silberlösung sofort ein bleibender voluminöser scharlachrother, aus mikroscopischen Nadeln bestehender Niederschlag entsteht,

Isonitrophensäure.

Isonitrophensäure. welcher von der Flüssigkeit rasch getrennt und ausgepreſst seine Farbe behält, aber in der Flüssigkeit verweilend bald unter Volumverminderung zu mikroscopischen tief-orangegelben Prismen des neutralen Silbersalzes wird; letzteres Salz, lufttrocken $C_{12}H_4AgNO_6 + 2HO$, entsteht stets bei Zusatz einer kalten Lösung des neutralen Natriumsalzes zu Silberlösung, nach vorgängiger Bildung des scharlachrothen Niederschlags; bei dem Erkalten der Mischung siedendheiſser Lösungen von neutralen isonitrophens. Alkalien und salpeters. Silber, namentlich wenn letzteres überschüssig ist, krystallisirt (manchmal trübt sich zuerst die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Silber) eine Verbindung $5C_{12}H_4AgNO_6 + C_{12}H_5NO_6$ in purpurfarbenen Nadeln, welche bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit in das neutrale Salz übergehen können; aus einer Mischung der warmen Lösung des zweifach-isonitrophens. Natriums mit überschüssiger concentrirter Silberlösung krystallisirte auch dieses purpurfarbene Salz, aber die letzten Anschüsse desselben lösten sich in der völlig erkalteten Flüssigkeit wieder und dafür bildeten sich gelbgrüne (an der Luft sich rasch unter scharlachrother Färbung verändernde) Blätter des Salzes $C_{12}H_4AgNO_6 + C_{12}H_5NO_6 . + 2HO$. Bei dem Lösen der Silbersalze in Ammoniak bildet sich eine Argentammoniumverbindung; ein Ammonium und Argentammonium enthaltendes Doppelsalz wurde in ziemlich groſsen Krystallen erhalten. Durch Zersetzen des neutralen Silbersalzes mit Jodäthyl (die Einwirkung beginnt schon in der Kälte), Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls und Ausziehen des Rückstandes mit Aether wurde das isonitrophens. Aethyl erhalten; dieses krystallisirt in farblosen Prismen, ist $C_{12}H_4(C_4H_5)NO_6$, ist leicht löslich in Aether, weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, riecht eigenthümlich aromatisch, schmilzt bei 57 bis 58° zu ölartiger Flüssigkeit welche krystallinisch erstarrt, kommt bei stärkerem Erhitzen ins Kochen und kann gröſstentheils unzersetzt überdestillirt werden. Die Isonitrophensäure wird bei anhaltendem Kochen mit Schwe-

felnatrium kaum angegriffen; wird sie mit Eisenfeile gemengt mit verdünnter Essigsäure übergossen, so tritt heftige Einwirkung ein und es bildet sich ein in Wasser sehr schwer lösliches, aus der siedend gesättigten Lösung in körnigen Krystallen sich ausscheidendes dunkelbraunschwarzes Eisensalz, über dessen eigenthümliche Säure Fritzsche später Weiteres mittheilen wird. Isonitrophensäure.

Nach Kokscharow (1) zeigt die gefärbte Modification der Isonitrophensäure (vgl. S. 409) monoklinometrische Combinationen der Flächen 0P . + P . ∞P 1/2 . ∞P∞, mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1,0338 : 1 : 1,5094, dem Winkel der beiden ersteren Axen = 76°37'; die nadelförmigen Krystalle der farblosen Modification lassen sich auf dasselbe Axenverhältnifs beziehen, zeigen nur an den Enden 1/2 P. Das isonitrophens. Natrium mit 8 Aeq. Wasser krystallisirt monoklinometrisch mit den Flächen ∞P . ∞P∞ . + P∞ . + 2P∞ . 0P, dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 3,42097 : 4,53119 : 1 und dem Winkel der beiden ersteren Axen = 53°36'; Zwillingskrystalle mit der Zusammensetzungsfläche ∞P∞ sind häufig. Die Aethylverbindung der Isonitrophensäure scheint auch monoklinometrisch zu krystallisiren; vorherrschend sind ∞P (mit 104°7' im klinodiagonalen Hauptschnitt) . ∞P∞ . 0P (Neigung der beiden letzteren Flächen = 117°50').

Eine alkoholische Lösung von Amidinitrophenylsäure $C_{12}H_3(NO_4)_2(NH_2)O_2$ (Pikraminsäure) zersetzt sich, wie P. Griefs (2) vorläufig mittheilt, bei längerem Einleiten von salpetriger Säure unter Ausfällung von messinggelben Schuppen, welche der Analyse zufolge die Formel $C_{12}H_2N_4O_{10}$ haben. Die Mutterlauge enthält Dinitrophenylsäure. Laurent und Gerhardt's Aminitrophenylsäure, $C_{12}H_4(NO_4)(NH_2)O_2$ Amidinitrophenylsäure.

(1) In der S. 406 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVI, 123; Chem. Centr. 1858, 544.

(Dinitrodiphenaminsäure) (1), erleidet eine ähnliche Zersetzung, unter Bildung eines gelben krystallinischen Körpers, dessen Zusammensetzung Griefs durch die Formel $C_{12}H_3N_2O_8$ + HO ausdrückt.

Trinitrophenol. (Pikrinsäure.)

C. Lea (2) hat Untersuchungen über die Pikrinsäure und einige ihrer Salze veröffentlicht. — Zuerst betrachtet er die Verschiedenheiten in der Farbe, welche diese Säure und ihre Salze je nach der Darstellung der ersteren zeigen können, und speciell die der aus Aloë dargestellten Pikrinsäure (der s. g. Chrysolepinsäure (3); Lea's Vermuthung, dafs die eigenthümliche Färbung derselben und der Salze von einer geringen Beimischung von Pikraminsäure herrühren könne, bestätigte sich nicht, da jene Färbung auch noch nach dem Kochen mit rauchender Salpetersäure fortdauert) und die der aus Trinitranisol dargestellten Pikrinsäure (der s. g. Pikranissäure (4); Cahours' Angaben entgegen ist diese Säure nach Lea nicht isomer sondern identisch mit Pikrinsäure). — Bezüglich der Darstellung der Pikrinsäure kommt Lea zu folgenden Resultaten. Am wenigsten vortheilhaft ist es, sie aus Indigo zu bereiten (5). Bei der Bildung derselben aus Salicin entsteht, wie auch Gerhardt angegeben, gleichzeitig Oxalsäure. Vortheilhaft läfst sie sich aus käuflichem Kreosot darstellen, am besten aus dem von Stenhouse (6) hierfür empfohlenen Harz der *Xan-*

(1) Jahresber. f. 1849, 351. — (2) Sill. Am. J. [2] XXVI, 279; Chem. Gaz. 1859, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 121; Rép. chim. pure I, 227. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 589. — (4) Vgl. daselbst, 537. — (5) G. J. Mulder (Scheik. Verhandel. en Onderzoek. II. deel, 1. stuk, 77) schliefst aus einigen von ihm angestellten Versuchen, dafs Indigblau bei Einwirkung von Salpetersäure zuerst in Isatin, dann in Nitrosalicylsäure und zuletzt in Pikrinsäure übergehe. — (6) Ann. Ch. Pharm. LVII, 87. Die Ausbeute, welche das Harz von *Xanthorrhoea hastilis* (Botanybay- oder australisches Harz) an Pikrinsäure giebt, ist nach Bolley (Schweiz. polytechn. Zeitschr. III, 125; Dingl. pol. J. CL, 286; Chem. Centr. 1858, 942) nicht so grofs, als früher wohl angegeben wurde; bei verschiedenen Versuchen wurden durch Behandlung des Har-

thorrhoea hastilis. Lea empfiehlt, in einem geräumigen Glasgefäfs zu 5 Unzen dieses Harzes 17 Unzen Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. zu setzen und sobald die Einwirkung beginnt 25 Unzen (am besten heifses) Wasser zuzufügen, einige Stunden lang gelinde zu erwärmen (in dieser Zeit leicht eintretendes Uebersteigen ist durch Zusatz von möglichst wenig kaltem Wasser zu verhüten), dann stärker zu erhitzen bis die Mischung auf die Hälfte des ursprünglichen Volums eingedampft ist, dann 7 und, wenn die Flüssigkeit wieder auf das vorhergehende Volum eingedampft ist, noch 6 bis 10 Unzen Salpetersäure zuzusetzen, weiter zu erhitzen bis die Flüssigkeit den Raum von 4 bis 5 Unzen Wasser einnimmt, erkalten zu lassen, die sich abscheidende Masse von roher Pikrinsäure mit wenig Wasser anzureiben und dieses abzugiefsen, die gewaschene Säure in siedendem Wasser zu lösen und unter Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure einige Minuten lang sieden zu lassen, die heifs filtrirte Flüssigkeit noch warm mit (am besten zweifach-) kohlens. Kali zu neutralisiren, das auskrystallisirte Kalisalz durch Umkrystallisiren zu reinigen und in siedender Lösung mit Salzsäure zu zersetzen. — Den Reductionsmitteln, welche fähig sind die Pikrinsäure in Pikraminsäure umzuwandeln, fügt Lea noch das Cyankalium hinzu, das bei Gegenwart von Alkali sogleich diese Umwandlung bewirkt. — Ueber pikrins. Salze theilt Lea Folgendes mit. Das Barytsalz scheidet sich bei langsamem Verdunsten der Lösung in dichromatischen Krystallen, gelben Prismen mit rothen Endflächen, ab. Kohlens. Beryllerde löst sich leicht in heifser wässeriger Pikrinsäure, und bei dem Eindampfen scheiden sich goldgelbe Krystallkrusten aus. Eine Mischung heifser Lösungen von Chloraluminium und pikrins. Ammoniak setzt nach Verlauf einiger Tage pikrins. Thonerde

Trinitrophenol. (Pikrinsäure.)

zes mit der 10fachen Menge starker Salpetersäure 15 bis 26 pC. vom Gewicht des Harzes an Pikrinsäure erhalten.

Trinitrophenol. (Pikrinsäure.) in sternförmig verwachsenen, luftbeständigen Krystallen ab. Aus einer Lösung von kohlens. Manganoxydul in heifser wässeriger Pikrinsäure krystallisirt bei langsamem Verdunsten derselben pikrins. Manganoxydul in grofsen rhombischen Krystallen, $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \infty P . 0P$; diese sind in Richtung der Prismenaxe betrachtet blafsgelb, in jeder anderen röthlich. Das Manganoxydulsalz scheint unfähig zu sein, mit pikrins. Natron oder Ammoniak Doppelsalze zu bilden. Mit ihm ist das Eisenoxydulsalz isomorph, welches grünlichgelbe Krystalle bildet. Wässerige Pikrinsäure löst bei dem Kochen nur wenig Eisenoxydhydrat; durch genaues Ausfällen des Baryts aus pikrins. Baryt mit schwefels. Eisenoxyd und freiwillige Verdunstung des Filtrats erhält man das Eisenoxydsalz in gelblichrothen Prismen und gelben Nadeln. Nach Zusatz einer heifsen concentrirten Lösung von Chlorkobalt zu einer ebensolchen von pikrins. Natron scheidet sich bei dem Erkalten das Kobaltsalz in amberbraunen, durch Umkrystallisiren aus wenig heifsem Wasser zu reinigenden Krystallen aus. Nickeloxydulhydrat löst sich leicht in heifser wässeriger Pikrinsäure; die gelbe Lösung giebt bei dem Eindampfen grüne Krystalle, bei freiwilligem Verdunsten grofse Prismen. Bei Zusatz einer ammoniakalischen Lösung von Chlornickel zu der Lösung eines pikrins. Salzes scheidet sich ein gelber, aus mikroscopischen Krystallnadeln bestehender Niederschlag aus, welcher sich leicht zersetzt und selbst bei dem Waschen mit kaltem Wasser an dieses pikrins. Ammoniak unter Zurücklassung von Nickeloxydulhydrat abgiebt. Essigs. Chromoxydul löst sich in wässeriger Pikrinsäure zu einer braunen Flüssigkeit, die zu einer amorphen Masse eintrocknet. Basisch-kohlens. Chromoxyd giebt mit wässeriger Pikrinsäure eine grünliche Lösung, die gleichfalls zu einer amorphen Masse eintrocknet; aber durch genaues Ausfällen von violettem schwefels. Chromoxyd mit pikrins. Baryt und freiwillige Verdunstung des Filtrats werden grünliche Krystallnädelchen erhalten. Das aus der Lösung von kohlens. Zink in heifser wässeri-

ger Pikrinsäure auskrystallisirende Salz bildet kleine, leicht verwitternde Prismen. In derselben Weise dargestelltes Cadmiumsalz bildet grofse, mit denen des Mangan- und Eisenoxydulsalzes isomorphe Krystalle, die sehr leicht löslich und leicht verwitternd sind; bei längerem Kochen der wässerigen Lösung scheidet sich ein braunes Pulver ab. Bei Zusatz einer ammoniakalischen Lösung von schwefels. Kupfer zu pikrins. Alkali entsteht ein reichlicher grünlichgelber Niederschlag, der durch Wasser zu pikrins. Ammoniak und Kupferoxyd zersetzt wird. Eine Lösung von Quecksilberoxyd in wässeriger Pikrinsäure giebt glänzende orangefarbene Nadeln, die an der Luft unter gelber Färbung verwittern. Aus einer Lösung von Harnstoff in Pikrinsäure scheiden sich luftbeständige fächerförmige Aggregate gelber Krystallnadeln aus. Pikrins. Alkali und schwefels. Chinin geben einen gelben, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen pulverförmigen Niederschlag; bei langsamem Verdunsten giebt die alkoholische Lösung kleine Büschel gelber Nadeln. Trinitrophenol. (Pikrinsäure.)

Eine Notiz von Fritzsche (1) über die Verbindbarkeit der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen enthält eine Anzeige der schon im vorhergehenden Jahresber., S. 456 besprochenen Untersuchungen (2).

Berthelot (3) bezeichnet allgemein als Alkohole alle aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten neutralen Substanzen, welche mit Säuren unter Elimination von Wasser neutrale Verbindungen bilden können, die fähig sind, unter Wiederaufnahme der Elemente des Wassers die Substanzen, aus denen sie entstanden, zu regeneriren. Als neue Alkohole, in diesem Sinne des Worts, nennt er nun namentlich das Cholesterin, die Trehalose, das Meconin und den Borneo-Campher (Borneol; Berthelot benennt diese Substanz als Camphol). — Verbindungen Verschiedene neue Alkohole.

(1) Compt. rend. XLVII, 723. — (2) Ein Auszug aus diesen Untersuchungen findet sich auch Ann. Ch. Pharm. CIX, 247. — (3) Compt. rend. XLVII, 262; ausführlich (1859) Ann. ch. phys. [3] LVI, 51.

Verschiedene neue Alkohole.

des *Cholesterins* $C_{52}H_{44}O_2$ mit den im Folgenden genannten Säuren stellte er dar durch 8- bis 10stündiges Erhitzen des Cholesterins mit der Säure auf 200°, Beseitigen der unverbunden gebliebenen Säure wie dies früher für die künstliche Darstellung der Fette (1) angegeben wurde, wiederholtes Kochen der jetzt noch mit dem unverbunden gebliebenen Cholesterin gemengten Verbindung mit dem 8- bis 10fachen Gewicht gewöhnlichen Weingeists, welcher die Verbindung ungelöst läfst, Umkrystallisiren der letzteren aus siedendem Aether. Die Cholesterin-Verbindungen bilden sich aus 1 Aeq. Cholesterin und 1 Aeq. Säure unter Ausscheidung von 2 Aeq. Wasser; durch Alkalien werden sie erst bei 8- bis 10tägigem Erhitzen auf 100° zu Cholesterin und der sich mit dem Alkali vereinigenden Säure gespalten. Auf die angegebene Art wurden dargestellt: die Stearinsäure-Verbindung $C_{88}H_{78}O_4$, eine neutrale farblose, in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirende, in kaltem Aether wenig lösliche, in gewöhnlichem Weingeist selbst bei der Siedehitze desselben fast unlösliche Substanz; die Buttersäure-Verbindung $C_{60}H_{50}O_4$, eine leicht schmelzbare, in heifsem Weingeist etwas lösliche Substanz; die Essigsäure-Verbindung, über welche Nichts Genaueres angegeben ist, und die Benzoësäure-Verbindung $C_{66}H_{48}O_4$, welche in kleinen glänzenden glimmerartigen Blättchen krystallisirt, zwischen 125 und 130° schmilzt, in Aether ziemlich löslich, in siedendem Weingeist sehr wenig löslich ist. Berthelot hebt noch hervor, dafs das Cholesterin dem Zimmtalkohol (Styrylalkohol oder Styron, $C_{18}H_{10}O_2$) homolog sei. — Die *Trehalose* — ein Körper, über welchen wir bei den Zuckerarten noch besonders berichten — bildet mit Säuren bei dem Erhitzen auf 180° in kleiner Menge Verbindungen, welche mit denen der Glucose (2) isomer oder vielleicht identisch sind; dieselben reduciren weins. Kupferoxyd in

(1) Jahresber. f. 1853, 452. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 678.

Verschiedene neue Alkohole.

alkalischer Lösung. Die Stearinsäure-Verbindung ist eine dem Stearin ähnliche neutrale Substanz; die Benzoësäure-Verbindung eine neutrale Flüssigkeit; die Essigsäure-Verbindung gleichfalls eine neutrale Flüssigkeit von intensiv bitterem Geschmack; die Buttersäure-Verbindung $C_{14}H_{11}O_7 = C_8H_8O_4 + C_6H_5O_5 - 2HO$ eine neutrale bittere, in Aether und in Alkohol lösliche, in Wasser nur sehr wenig lösliche Substanz, die bei dem Kochen mit Alkohol und Salzsäure butters. Aethyl bildet. — Das *Meconin* $C_{20}H_{10}O_8$ gab bei mehrstündigem Erhitzen mit Stearinsäure auf 200° eine geringe Menge einer neutralen Verbindung $C_{92}H_{78}O_{12} = 2\,C_{36}H_{36}O_4 + C_{20}H_{10}O_8 - 4HO$. — Das *Borneol* $C_{20}H_{18}O_2$ verbindet sich bei mehrstündigem Erhitzen mit organischen Säuren auf 200° leicht mit denselben; nach Beseitigung der noch freien Säure läfst sich das unverbunden gebliebene Borneol durch längeres Erhitzen des Productes auf 150° verflüchtigen. Dargestellt wurden die Benzoësäure- und die Stearinsäure-Verbindung (letztere ist $C_{56}H_{52}O_4 = C_{36}H_{36}O_4 + C_{20}H_{18}O_2 - 2HO$); beide sind neutrale, farb- und geruchlose, in Aether und in Alkohol lösliche Flüssigkeiten, aus welchen durch Alkalien wieder die Säure und Borneol regenerirt werden können. — Bezüglich des schon lange als eine Alkoholart betrachteten *Aethals* $C_{32}H_{34}O_2$ giebt Berthelot an, dafs er in der oben angegebenen Weise die Stearinsäure-, Benzoësäure-, Buttersäure- und Essigsäure-Verbindung dargestellt habe; analysirt scheinen zu sein die Benzoësäure-Verbindung $C_{46}H_{38}O_4$ und die Stearinsäure-Verbindung $C_{68}H_{68}O_4$; letztere ist eine dem Wallrath ähnlich in grofsen glänzenden Blättern krystallisirende, zwischen 55 und 60° schmelzende Substanz.

Methylenverbindungen.

Wird, nach A. Butlerow (1), gepulvertes Jod zu krystallisirtem Aethyloxyd-Natron $C_4H_5NaO_2$ gebracht, so tritt

(1) Compt. rend. XLVI, 495; Ann. Ch. Pharm. CVII, 110; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] LIII, 313.

Methylenverbindungen. alsbald lebhafte Einwirkung unter Erwärmung und Flüssigwerden der Masse ein; die Einwirkung scheint vollendet, wenn auf 1 Aeq. Aethyloxyd-Natron etwas mehr als 1 Aeq. Jod zugesetzt ist. Bei der Destillation der Masse geht Alkohol und eine durch Wasser abscheidbare schwere ölartige Substanz über, während der Rückstand Jodoform, Jodnatrium und ameisens. Natron enthält. In gröfserer Menge läfst sich dieselbe ölartige Substanz erhalten durch allmäligen Zusatz von 3 Aeq. Aethyloxyd-Natron in mäfsig concentrirter Lösung zu 1 Aeq. gepulvertem Jodoform; das Einwirkungsproduct wird mit Wasser (1) behandelt, die sich abscheidende ölartige Substanz mit Wasser rectificirt und mittelst Chlorcalcium getrocknet. Sie ist gelblich, das Licht stark brechend, Glas nur wenig benetzend, dem Chloroform ähnlich und auch an Jodäthyl erinnernd riechend, von süfsem Geschmack, bei + 2° zu einer grofsblätterig-krystallinischen Masse erstarrend und bei + 5° wieder schmelzend, von 3,342 spec. Gew. bei + 5°, beim Erwärmen sich stark ausdehnend (0,9645 Th. erfüllen bei 100° denselben Raum wie 1,0407 Th. bei 5°), bei etwa 181° unter theilweiser Zersetzung und Freiwerden von Jod siedend, der Einwirkung von wässerigem Kali und siedender mäfsig concentrirter Salpetersäure widerstehend; ihre Zusammensetzung ist $C_2H_2J_2$ und Butlerow bezeichnet sie als *Jodmethylen* (2). Bei dem Erhitzen von 1 Aeq. Jodmethylen mit 2 Aeq. essigs. Silber und etwas krystallisirbarer Essigsäure trat bei 100° Einwirkung unter Wärmeentwickelung ein; bei der

(1) Das Wasser nimmt Jodnatrium und die Natronsalze flüchtiger organischer Säuren, namentlich der Ameisensäure und der Valerian- oder Capronsäure auf. — (2) Diese Substanz ist nach Butlerow identisch mit einem von Serullas (Ann. ch. phys. [2] XXV, 311) bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Jodoform erhaltenen Körper und mit dem von Brüning (Jahresber. f. 1857, 481) durch Behandlung von Jodoform mit alkoholischer Kalilösung dargestellten Körper, welchem dieser Chemiker die Formel C_2HJ_3O beilegte.

Destillation des ätherischen Auszugs des Products ging gegen 170° eine farblose ölartige Flüssigkeit über, specifisch schwerer als Wasser, aromatisch und dann stechend schmeckend und sehr stark riechend, von der Zusammensetzung $C_{10}H_8O_8 = \left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ (C_4H_3O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_4$; Butlerow bezeichnet dieselbe als *zweifach-essigs. Methylglycol.* Das Methylglycol selbst liefs sich aus dieser Verbindung nicht abscheiden; bei Einwirkung von Barytwasser auf die letztere bildete sich neben essigs. auch ameisens. Salz.

Aethylen.

Nach Quet (1) wird Aethylengas durch die Funken einer Inductions-Electrisirmaschine unter Abscheidung von Kohle zersetzt, welche sich an die Metallkugeln, zwischen denen die Funken überspringen, anlegt und warzige Auswüchse zwischen denselben bildet.

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

E. Atkinson (2) hat über das einfach-essigs. Glycol und eine vortheilhaftere Darstellung des Glycols, als die bisher bekannte war, Mittheilungen gemacht. Werden 60 Grm. reines Bromäthylen (3) und die gleiche Menge essigs. Kali mit 120 Grm. 85 procentigem Alkohol in einer wohl verkorkten starken Flasche 2 Tage lang in siedendem Wasser erhitzt, so bildet sich unter Ausscheidung von Bromkalium *einfach-essigs. Glycol*, das bei der Destillation der Flüssigkeit zwischen 180 und 185° übergeht und durch wiederholte Rectification gereinigt wird (scheidet sich bei der Destillation Bromkalium aus, so erfolgt heftig stofsweises Sieden, und

(1) Compt. rend. XLVI, 903; Instit. 1858, 169; N. Arch. ph. nat. II, 262; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 116. — (2) Phil. Mag. [4] XVI, 433; Ann. Ch. Pharm. CIX, 232; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 138; Ann. ch. phys. [3] LVI, 119. — (3) Es läfst sich auch Chloräthylen anwenden, aber die Zersetzung desselben durch essigs. Kali erfolgt langsamer; das Gemisch von Alkohol, essigs. Kali und Chloräthylen mufs mindestens 3 bis 4 Tage auf 100° erhitzt werden. Jodäthylen giebt mit essigs. Kali und Alkohol erhitzt kein Glycol oder eine Verbindung desselben. Chloroform, Jodoform und Bromoform gaben bei gleicher Behandlung keine positiven Resultate.

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

dann ist es besser, dem Inhalt der Retorte das gleiche Volum Aether zuzusetzen und die vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirte Flüssigkeit zu destilliren). Das einfach-essigs. Glycol $C_8H_8O_6 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4$ ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, mischbar mit Wasser (zu neutraler Flüssigkeit) und mit Alkohol, bei 182° siedend; seine Bildung erfolgt entsprechend der Gleichung : $C_4H_4Br_2 + 2C_4H_3KO_4 + 2HO = C_8H_8O_6 + 2KBr + C_4H_4O_4$ (ein Theil der Essigsäure bildet mit Alkohol essigs. Aethyl). Wird ihm nach und nach eine äquivalente Menge von gepulvertem Kalihydrat zugesetzt, so findet beträchtliche Wärmeentwickelung statt und bei der 12 Stunden später vorgenommenen Destillation geht Glycol über, welches für sich aufgesammelt werden kann (der Siedepunkt desselben wurde constant etwas über 193°, die Eigenschaften übereinstimmend mit Wurtz' Angaben gefunden).

Bei einer Untersuchung über die Aether der Glycole kam A. Wurtz (1) zu folgenden Resultaten. Natrium wirkt auf Glycol $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ energisch ein, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung einer Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\NaH\end{matrix}\right\}O_4$, einer weifsen krystallinischen Substanz, die bei dem Schmelzen mit überschüssigem Natrium im Oelbad nochmals Wasserstoff abgiebt und, doch (weil das Product fest und die Einwirkung des Natriums dadurch gehemmt wird) nur sehr schwierig vollständig, zu einer Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Na_2\end{matrix}\right\}O_4$ wird. Jodäthyl wirkt auf die Substanz $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\NaH\end{matrix}\right\}O_4$ bei 100° ein, un-

(1) Compt. rend. XLVII, 346; Instit. 1858, 285; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 84; im Ausz. Rép. chim. pure I, 65; Chem. Centr. 1858, 798.

Glycol und davon sich ableitende Verbindungen.

ter Bildung von Jodnatrium und *Aethylglycol* $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_4$, welches letztere eine ätherartige, angenehm riechende Flüssigkeit ist, die bei Einwirkung von Kalium zu einem festen Körper $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_4$ wird. Behandelt man letzteren mit Jodäthyl, so entsteht neben Jodkalium *Diäthylglycol* $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$, eine leicht bewegliche, durchdringend und angenehm ätherartig riechende, unter 758,8^{mm} Druck bei 123°,5 siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,7993 bei 0° und der Dampfdichte 4,1 (bei 212°; berechnet für eine Condensation auf 4 Vol. 4,085); letztere Verbindung ist isomer mit dem Acetal. — Wurtz bespricht weiter die Möglichkeit, dafs eine zum Glycol in derselben Beziehung, wie der Aether $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ zum Alkohol stehende Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4$ existiren könne, erhielt aber bei der Behandlung des Glycols mit einer die Aetherbildung einleitenden Substanz, dem Chlorzink, nicht diese Verbindung sondern Aldehyd $C_4H_4O_2$ (1). Wird Glycol mit dem 3fachen Gewicht frisch geschmolzenem Chlorzink im Oelbad gegen 250° erhitzt, so

(1) Wurtz überzeugte sich später (Rép. chim. pure I, 66) davon, dafs die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4$ sich unter den Bedingungen, unter welchen sie entstehen könnte, nicht bildet. Wir werden im nächsten Jahresbericht über seine Untersuchungen, welche das von ihm als den wahren Aether des Glycols betrachtete, mit dem Aldehyd isomere s. g. Aethylenoxyd C_4H_4, O_2 kennen lehrten, berichten. In der eben besprochenen Abhandlung neigte er noch zu der Ansicht, die Aldehyde selbst lassen sich als die Aether der Glycole betrachten. Gegen diese Ansicht, die er früher (Ann. Ch. Pharm. CV, 326) theilte, hat sich auch Geuther später (Ann. Ch. Pharm. CIX, 76; im Ausz. Rép. chim. pure I, 224) ausgesprochen; derselbe erörtert, dafs bei der Einwirkung von Chlorzink auf die Glycole nicht wohl lediglich eine Wasserentziehung sondern auch gleichzeitig eine Umlagerung des Restes stattfinde.

tritt eine lebhafte Einwirkung ein und es entwickeln sich Dämpfe, die sich in einer gut abgekühlten Vorlage zu zwei Schichten verdichten, einer oberen öligen, aus einer Mischung von Kohlenwasserstoffen bestehenden, und einer unteren wässerigen, welche aus Aldehyd und einer in concentrirter Chlorcalciumlösung unlöslichen, stark riechenden und beifsend schmeckenden, gegen 70° siedenden, anscheinend mit dem Aldehyd isomeren Flüssigkeit besteht. Propylglycol gab bei gleicher Behandlung mit Chlorzink gegen 50° siedendes Propionaldehyd.

Amylen. Rieckher (1) hat Mittheilungen über die Darstellung des Amylens gemacht. Zwei (zu Paris) als Amylen im Handel vorkommende, sehr unreine Präparate untersuchte Codina (2).

Amylglycol. A. Wurtz (3) hat, in entsprechender Weise wie die niedrigeren Glycole (4), auch das Amylglycol dargestellt. Bromamylen $C_{10}H_{10}Br_2$ wird bei der Einwirkung von essigs. Silber zu *zweifach-essigs. Amylglycol* $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$, einer farblosen neutralen, in Wasser unlöslichen, bei Einwirkung von Alkalien sehr leicht zu Essigsäure und Amylglycol zerfallenden Flüssigkeit. Wird dieses mit einer angemessenen Menge reinen gepulverten Kalihydrats behandelt, so geht bei der Destillation im Oelbad das *Amylglycol* $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ über. Letzteres ist im reinen Zustand eine farblose, syrupartige, bitter schmeckende Flüssigkeit, die bei — 15° nicht fest aber sehr zähe wird, die Polarisationsebene des Lichtes nicht dreht, bei 0° das spec. Gew. 0,987 hat, bei 177° siedet (der Siedepunkt des Amylglycols liegt niedriger als der des Propylglycols, und dieser niedriger, als der des Aethyl-

(1) N. Jahrb. Pharm. X, 297. — (2) Cimento VII, 267. — (3) Compt. rend. XLVI, 244; Instit. 1858, 84; Ann. Ch. Pharm. CVI, 24; J. pr. Chem. LXXIII, 257; Chem. Centr. 1858, 380. — (4) Jahresber. f. 1856, 593 f.; f. 1857, 468 f.

glycols); es löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Platinschwarz gemischt der Luft ausgesetzt wird es rasch sauer, unter Bildung einer Säure (vermuthlich $C_{10}H_{10}O_6$), deren Kalksalz in Wasser und in Alkohol leicht löslich ist; Salpetersäure wirkt auf es äufserst heftig ein, unter Bildung von Oxalsäure und einer syrupartigen, von der Milchsäure verschiedenen Säure, deren Kalksalz in Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich ist (vgl. S. 255).

In dem vorhergehenden Jahresberichte, S. 466 ff., wurde über die Betrachtung des Chlorbenzols $C_{14}H_6Cl_2$ als der Chlorverbindung eines zweiatomigen Radicals $C_{14}H_6$ und über die Ueberführung dieses Radicals in andere Verbindungen berichtet. Sieveking und Tüttscheff haben die als Chlorcumol bezeichnete, dem Chlorbenzol homologe Verbindung $C_{20}H_{12}Cl_2$, welche Cahours (1) zuerst durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Cuminol dargestellt und als Chlorocuminol benannt hatte, in entsprechender Weise betrachtet und behandelt. Cumolalkohol.

Sieveking (2) fand, dafs bei dem Mischen des

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 717. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVI, 257; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 505; Chem. Centr. 1858, 555. In derselben Abhandlung theilt Sieveking auch die Resultate einiger mit dem das Cuminol im Kümmelöl begleitenden Cymol $C_{20}H_{14}$ angestellten Versuche mit. Wasserfreie Schwefelsäure bildet, in welchem Mengenverhältnifs und bei welcher Temperatur man sie auch auf Cymol einwirken lassen mag, keine dem Sulfobenzid homologe Verbindung, sondern als Hauptproduct entsteht, wie auch bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure, *Sulfocymylsäure* $C_{20}H_{14}S_2O_6$. Einige Salze der letzteren wurden untersucht. Das Barytsalz krystallisirte aus der bis zur Krystallhaut eingedampften Lösung in perlmutterglänzenden rhombischen Blättchen $C_{20}H_{13}BaS_2O_6 + 8\,HO$; bei 100° getrocknet war das Salz wasserfrei (in dem krystallisirten Barytsalz der Sulfocymylsäure, zu deren Darstellung aus Campher bereitetes Cymol gedient hatte, fand Delalande 4 Aeq. HO; Ann. ch. phys. [3] I, 368; Berzelius' Jahresber. XXII, 889). Das Natronsalz bildet in Wasser und Weingeist leichtlösliche seideglänzende feine Nadeln $C_{20}H_{13}NaS_2O_6 + 5\,HO$ (das Salz wird erst bei 170° vollständig wasserfrei), das Kalksalz in Wasser und Wein-

Cumolalkohol.

Chlorcumols (1) mit überschüssigem trockenem essigs. Silber sogleich unter heftiger Erwärmung Einwirkung eintritt; Aether entzieht dem Product *essigs. Cumoläther* $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{12}\\(C_4H_3O_3)_2\end{matrix}\right\}O_4$, welcher nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung als Syrup zurückbleibt und nach dem Waschen mit Sodalösung und nochmaliger Lösung in Aether theils als dickes Oel, theils in leicht schmelzbaren Krystallen (mit derselben Zwillingsform, wie sie der essigs. Benzoläther zeigt) erhalten wird; doch liefs sich diese Aetherart ebensowenig wie der (bei Einwirkung von Aether-Natron auf Chlorcumol sich bildende, bei der Destillation wohl zu Cuminol und

geist leichtlösliche farblose Blättchen $C_{20}H_{13}CaS_2O_6 + 3\,HO$ (das Krystallwasser entweicht bei 170°), das Kupfersalz hellgrüne seideglänzende Krystalle; das Bleisalz und das Silbersalz werden bei dem Abdampfen der Lösungen leicht unter Färbung zersetzt. Bei dem Einleiten von Chlor oder dem Zusatz von Brom zu Wasser, auf welchem Cymol schwimmt, vereinigt sich dieses direct mit jenen Elementen zu Verbindungen $C_{20}H_{14}Cl_2$ und $C_{20}H_{14}Br_2$, welche, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, wasserhelle ölige Flüssigkeiten sind, die sich nicht in Wasser, schwierig in Weingeist lösen, beim Aufbewahren sich unter Entwicklung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure gelb färben und bei der Destillation zersetzt werden. Bei dem Kochen mit weingeistiger Kalilösung wurde der Bromverbindung alles Brom entzogen, unter Bildung einer dem Cymol höchst ähnlichen Substanz, für welche Sieveking indessen die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}$ für wahrscheinlich hält. Rauchende Schwefelsäure mischt sich mit der Chlorverbindung unter Wärmeentwicklung und Bildung von Chlorwasserstoff zu einer rothbraunen, Sulfocymylsäure enthaltenden Masse. — (1) Sieveking fand bezüglich der Darstellung des Chlorcumols, dafs bei dem Arbeiten mit gleichen Aequivalenten Cuminol und Phosphorsuperchlorid oft kaum Spuren davon erhalten werden (bei der Destillation tritt dann bei 150° plötzliche Schwärzung und tiefer gehende Zersetzung ein). Ein besseres Resultat wurde erhalten bei Anwendung eines Ueberschusses von Phosphorsuperchlorid (5 Th. desselben auf 2 Th. Cuminol), namentlich wenn die Mischung beider Substanzen nach dem Erhitzen auf 150° mit Wasser gewaschen und das hier sich ausscheidende Oel sorgfältig von Wasser befreit rectificirt wurde; zwischen 250 und 260° geht dann Chlorcumol über.

Cumolalkohol.

Aether zerfallende) Aethylcumoläther $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{12} \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$ rein genug für die Analyse darstellen. Sieveking versuchte noch, das dem Hydrobenzamid entsprechende Hydrocumolamid $C_{60}H_{36}N_2$ darzustellen; er erhielt einmal eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Substanz, als er Ammoniakgas durch die weingeistige Lösung von Cuminol leitete; alle übrigen Versuche, Ammoniak in mannichfach abgeänderter Weise auf Cuminol einwirken zu lassen, gaben nur syrupartige Flüssigkeiten.

Tüttscheff (1) erhielt folgende Resultate. Bei dem Mischen von 7 Th. Chlorcumol (welches nach Cahours' Verfahren bereitet war und, doch nicht ganz ohne Zersetzung, bei 255° siedete) mit 16 Th. benzoës. Silber trat, ohne äufsere Erwärmung, Einwirkung ein; der ätherische Auszug des Productes hinterliefs eine ölige, dann krystallinisch werdende Substanz, welche durch Auspressen, Behandeln mit schwachem Ammoniak und Umkrystallisiren gereinigt den *benzoës. Cumoläther* $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{12} \\ (C_{14}H_5O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_4$ ergab. Dieser krystallisirt in farblosen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 88° zu einer krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, läfst sich nicht unzersetzt verflüchtigen, ist löslich in Alkohol (aus der concentrirten Lösung wird er durch Wasser ausgeschieden), Aether, Aceton und Chloroform, giebt bei der Destillation mit Aetzkali Cuminol und benzoës. Kali. — Auf frisch niedergeschlagenes Silberoxyd wirkt das Chlorcumol ähnlich wie das Chlorbenzol ein, indem sich das entsprechende Aldehyd ausscheidet. Bei der Einwirkung des Chlorcumols auf Aether-Natron oder essigs. Silber entstehen Verbindungen, welche dem benzoës. Cumoläther entsprechen.

(1) Petersb. Acad. Bull. XVII, 125; J. pr. Chem. LXXV, 370; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CIX, 367; Chem. Centr. 1858, 844; Instit. 1859, 48.

Berthelot u. Luca (1) haben ihre, bereits im Jahresber. f. 1857, 477 berichteten Ansichten über die Constitution der aus der Vereinigung von Glycerin mit Wasserstoffsäuren hervorgehenden Substanzen nochmals dargelegt.

Bezüglich der Einwirkung der Salpetersäure auf Glycerin lagen früher nur die Angaben von Scheele und Pelouze vor, dafs hierbei Oxalsäure entsteht. Im letzten Jahresbericht wurde erwähnt (2), dafs Debus kurz angegeben hat, es entstehe hierbei eine eigenthümliche, der Glyoxylsäure homologe Säure. Ueber diese Säure hat nun Debus, und über denselben Gegenstand auch Socoloff Mittheilungen gemacht.

Debus (3) schichtet in einem Glascylinder 1 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. unter die Mischung von 1 Th. Glycerin mit etwas mehr als seinem gleichen Volum Wasser; die Mischung der beiden Schichten erfolgt allmälig (wird bei dem Arbeiten mit gröfseren Mengen (4) die Flüssigkeit im Cylinder zu warm, so läfst sich durch das Abkühlen des letzteren die Reaction mäfsigen), blaue Färbung der Flüssigkeit und lebhafte Gasentwicklung tritt ein. Nach 5 bis 6 Tagen ist die Einwirkung vollendet. Die stark saure Flüssigkeit wird in kleinen Portionen bei 100° zu Syrupconsistenz eingedampft, die vereinigten Rückstände mit Wasser verdünnt mit Kreide neutralisirt, die so entstandenen Kalksalze durch starken Alkohol gefällt. Die (noch 1 oder 2 Substanzen enthaltende) Flüssigkeit wird sorgfältig von dem Niederschlage getrennt, letzterer mit warmem Wasser behandelt, und die von dem ungelösten oxals.

(1) Cimento VII, 437. — (2) Jahresber. f. 1857, 479. An diese vorläufige Angabe erinnert Debus Ann. Ch. Pharm. CVI, 392. — (3) Phil. Mag. [4] XV, 196; Ann. Ch. Pharm. CVI, 79; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 299; Chem. Centr. 1858, 234; Ann. ch. phys. [3] LIII, 365. — (4) 100 Grm. Glycerin, 100 Grm. Wasser und 100 bis 125 Grm. rothe Salpetersäure sind nach Debus gute Verhältnisse. Die neben der Glycerinsäure sich bildenden Körper wird er später beschreiben.

Kalk abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt, wo das Kalksalz einer eigenthümlichen Säure sich ausscheidet. Die von dieser Ausscheidung getrennte Flüssigkeit wird mittelst Kohlensäure vom freien Kalk befreit und zur Krystallisation abgedampft; es krystallisirt das Kalksalz einer als *Glycerinsäure* bezeichneten Säure, welches durch Umkrystallisiren zu reinigen ist. Durch Ausfällen des Kalks aus einer gewogenen Menge des Kalksalzes mit der äquivalenten Menge Oxalsäure und Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbad wird die freie Glycerinsäure als ein dicker, schwach gelbgefärbter, nicht krystallisirender Syrup erhalten, welcher nach längerem Erwärmen auf 105° zu einer etwas weichen, sehr zähen, schwach bräunlichen Masse von der ungefähren Zusammensetzung $C_6H_4O_6$ (der des Anhydrids der Säure), bei 140° zu einer bräunlichen, dem arabischen Gummi ähnlichen, mit Begierde Wasser anziehenden Masse wird, stärker erhitzt schmilzt, saure Dämpfe ausstöſst, dunkelbraun wird und mit Flamme verbrennt; die wässerige Lösung der Säure schmeckt angenehm sauer, löst Eisen und Zink unter Gasentwicklung, zersetzt kohlens. Salze und coagulirt Milch; bei Zusatz von Kali zu der Lösung von Eisen in der Säure bleibt das Metall theilweise gelöst, und auch die Fällung des Kupferoxyds aus schwefels. Kupfer durch Kali wird durch Anwesenheit von Glycerinsäure verhindert (beim Kochen einer solchen Mischung scheidet sich ein dunkelgelbbrauner Niederschlag ab). — Die Salze der Glycerinsäure krystallisiren gut; sie werden durch schwefels. Eisenoxydul nicht geröthet (des Anhydrid der Glycerinsäure $C_6H_4O_6$ ist mit der Pyrotraubensäure isomer). Ein saures Kalisalz krystallisirt aus der bei 100° zu dünner Syrupconsistenz eingedampften Mischung von wässeriger Glycerinsäure, die mit kohlens. Kali genau neutralisirt ist, mit eben so viel freier Glycerinsäure in kleinen weiſsen Krystallen $C_6H_5KO_8 + C_6H_6O_8$; durch Erwärmen ohne Zersetzung des Salzes austreibbares Wasser scheint nicht in demselben enthalten zu

Einwirkung der Salpetersäure auf Glycerin.

Einwirkung der Salpetersäure auf Glycerin.

sein. Durch wechselseitige Zersetzung des Kalksalzes mit oxals. Ammoniak, Eindampfen des Filtrats zu Syrupconsistenz (die geringe Menge Ammoniak, die dabei entweicht, mufs ersetzt werden) und Krystallisirenlassen wird das neutrale Ammoniaksalz $C_6H_5(NH_4)O_8$ in farblosen, concentrisch gruppirten strahligen Krystallen erhalten; es ist sehr zerfliefslich, schmilzt bei gelindem Erwärmen, verliert bei höherer Temperatur Ammoniak und bräunt sich. Das Kalksalz krystallisirt in kleinen, weifsen, concentrisch gruppirten Krystallen (manchmal in Warzen, die aus mikroscopischen rhombischen Tafeln oder Prismen zusammengesetzt sind), löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol; die Krystalle sind $C_6H_5CaO_8 + 2HO$ (das Wasser entweicht langsam bei 110 bis 120°, rascher bei 130 bis 140° unter Schmelzen des Salzes; bei 160° entweicht weiter kein Wasser, aber Zersetzung beginnt); die Lösung reagirt neutral, giebt weder mit salpeters. Silber oder Blei noch mit Kupfer- oder Eisenchlorid einen Niederschlag, giebt bei dem Kochen mit salpeters. Silber einen schwarzen Niederschlag und bei Gegenwart von Ammoniak einen Silberspiegel. Das auf 160 bis 170° erhitzt gewesene Kalksalz ist eine stark aufgequollene, brenzlich riechende, schwach bräunliche Masse, die mit gröfster Begierde Wasser anzieht und zu einer braunen klebrigen Flüssigkeit zerfliefst, welche nach einigen Tagen zu Krystallen $C_6H_5CaO_8 + 2HO$ neben einer braunen Schmiere wird. Ein saures Kalksalz scheint nicht zu existiren. Aus der warm bereiteten Lösung von kohlens. Zink in wässeriger Glycerinsäure krystallisirt das Zinksalz in kleinen farblosen Krystallen $C_6H_5ZnO_8 + HO$ (das Wasser entweicht bei 140°). Zur Darstellung des Bleisalzes setzt man gepulvertes reines Bleioxyd in kleinen Portionen zu verdünnter wässeriger Glycerinsäure, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt, filtrirt dann rasch und concentrirt wenn nöthig das Filtrat noch bei 100°; nach einiger Zeit scheidet sich das Bleisalz wasserfrei in weifsen harten krystallinischen Krusten ab. Das Silbersalz ist sehr

leicht zersetzbar. Die Aethylverbindung liefs sich nicht darstellen. — Debus hebt noch hervor, dafs die Glycerinsäure $C_8H_6O_8$ der Glyoxylsäure homolog ist, und dafs sie zu dem Glycerin $C_6H_8O_6$ in derselben Beziehung steht, wie die Essigsäure $C_4H_4O_4$ zum Alkohol $C_4H_6O_2$. Er läfst es noch unentschieden, ob die Glycerinsäure ein- oder zweibasisch ist. Einwirkung der Salpetersäure auf Glycerin.

Nach Socoloff's Untersuchungen (1) beginnt in einer Mischung von Glycerin mit einem grofsen Ueberschusse von Salpetersäure (spec. Gew. 1,370) bei gewöhnlicher Temperatur die Einwirkung nach einigen Stunden; es entwickelt sich viel Gas und im Verlauf einiger Tage scheiden sich Krystalle von Oxalsäure aus. Werden gleiche Gewichtstheile Glycerin (von 1,115 spec. Gew.) und Salpetersäure (von dem angegebenen spec. Gew.) gemischt, so macht sich erst nach mehreren Stunden Einwirkung bemerklich, die sich dann zur Heftigkeit steigert; die Einwirkung tritt rascher ein, wenn man die Mischung gleich anfangs erwärmt, und entfernt man, sobald rothbraune Dämpfe deutlich auftreten, die Flüssigkeit von dem Sandbade und läfst sie ruhig stehen, so tritt bald Gasentwicklung ein (an Stelle der zuerst auftretenden salpetrigen Dämpfe zeigt sich bald ein farbloses Gas), die stürmisch werden kann (mehr als 200 Grm. der gemischten Flüssigkeit wurden defshalb nie auf einmal erwärmt). Die resultirende saure Flüssigkeit wurde mit Kreide neutralisirt. Die filtrirte Flüssigkeit (auf dem Filter blieb aufser der überschüssig angewendeten Kreide und etwas oxals. Kalk das in Wasser unlösliche, in Essigsäure lösliche Kalksalz einer organischen Säure) wurde mit Kalkmilch versetzt, bis diese keinen weiteren Niederschlag hervorbrachte, die vom amorphen Niederschlag (2) getrennte

(1) Petersb. Acad. Bull. XVI, 369; Ann. Ch. Pharm. CVI, 95; J. pr. Chem. LXXV, 302; Instit. 1859, 86. — (2) Mit Wasser angerührt und durch Kohlensäure zersetzt gab derselbe eine Lösung, die beim Abdampfen ein amorphes, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliches Salz hinterliefs.

Einwirkung der Salpetersäure auf Glycerin.

Flüssigkeit mittelst Kohlensäure vom überschüssigen Kalk befreit und zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle (1), das Kalksalz der auch von Socoloff als Glycerinsäure bezeichneten Säure, wurden durch Umkrystallisiren gereinigt; die deutlichsten Krystalle (glimmerglänzende monoklinometrische Combinationen $\infty P . 0P . (\infty P \infty) . \infty P \infty$) wurden durch Vermischen einer nicht sehr concentrirten siedenden wässerigen Lösung des Salzes mit einem gleichen Volum heifsen Alkohols erhalten. Socoloff fand sonst die Eigenschaften des Kalksalzes, wie Debus; auch die Zusammensetzung der Krystalle $C_6H_5CaO_8 + 2HO$. Auch für die freie Glycerinsäure stimmen seine Angaben mit denen von Debus überein. Das Barytsalz scheidet sich aus der heifs bereiteten Lösung von kohlens. Baryt in wässeriger Glycerinsäure in Form grofser kugelförmiger, aus concentrisch gruppirten Blättchen bestehender Aggregate von der Zusammensetzung $C_6H_5BaO_8$ aus. Socoloff bespricht noch, dafs die procentische Zusammensetzung der Glycerinsäure und ihrer Salze von der der Schleimsäure und der Zuckersäure und der Salze derselben nur wenig abweicht, erstere aber doch von letzteren verschieden ist; für identisch mit der Glycerinsäure hält er aber die Säure, welche Döbereiner (2) bei der Oxydation des Glycerins mit Platinmohr beobachtete. Er ist der Ansicht, dafs die Glycerinsäure, obgleich nur Eine Reihe von Salzen mit 1 Aeq. Metall bildend, sich doch in gewissen Beziehungen wie eine dreibasische Säure verhalten müsse; sofern sie sich von einem dreiatomigen Alkohol ableitet, mufs sie nach seiner Ansicht

(1) Die Mutterlauge von diesen Krystallen wurde mit kohlens. Kali bis zur völligen Ausscheidung des Kalks versetzt, das alkalisch reagirende Filtrat mit Salpetersäure neutralisirt und concentrirt; die von den ausgeschiedenen Salpeterkrystallen getrennte syrupdicke Mutterlauge gab mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligs. Natron nadelförmige Krystalle, enthielt somit wohl eine aldehydartige Substanz. — (2) J. pr. Chem. XXVIII, 499.

3 Aeq. Wasserstoff enthalten, die ersetzbar sind ohne dafs dadurch der Uebergang in eine andere Reihe bedingt ist.

Einwirkung der Salpetersäure auf Glycerin.

Warren de la Rue und H. Müller (1) fanden die Glycerinsäure auch unter den Producten der freiwilligen Zersetzung von Nitroglycerin, welches bei einer bis zu etwa 30° steigenden Lufttemperatur sich selbst überlassen war. Aufserdem hatten sich Oxalsäure und eine Säure, deren Barytsalz nicht krystallisirbar ist, gebildet.

Debus (2) hat noch besonders die Einwirkung des Kali's auf glycerins. Kali untersucht. Wird 1 Th. glycerins. Kali mit 1 Th. Kalihydrat in 2 Th. Wasser gelöst und die Flüssigkeit so weit eingekocht, bis eine Probe nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von essigs. Blei einen weifsen Niederschlag giebt, so findet man dann als Zersetzungsproducte der Glycerinsäure Oxalsäure und Milchsäure; die erstere wird durch essigs. Blei aus der mit Essigsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit gefällt, während die Milchsäure in Lösung bleibt. Debus erklärt, unter der Voraussetzung, das glycerins. Kali werde durch Kali in ähnlicher Weise, wie der glyoxyls. Kalk durch Kalkhydrat (3), zersetzt, den Vorgang durch die Gleichung $2\,C_6H_5KO_8 + KO, HO = C_6H_5KO_6 + C_6H_2K_2O_8 + 4\,HO$ und die Annahme, der mit dem malons. Kali (vgl. S. 249 f.) gleich zusammengesetzte Körper $C_6H_2K_2O_8$ zerfalle bei der Versuchstemperatur zu oxals. und ameisens. Kali ($C_6H_2K_2O_8 + KO, HO + 2\,HO = C_4K_2O_8 + C_2HKO_4 + 4\,H$). — Bei der Einwirkung von schmelzendem Kali zersetzt sich nach Versuchen von Atkinson das glycerins. Kali zu essigs. und ameisens. Kali ($C_6H_5KO_8 + KO, HO = C_4H_3KO_4 + C_2HKO_4 + 2\,HO$).

Verhalten des Glycerins, Mannits und des Zuckers zu mehrbasischen Säuren.

Untersuchungen über das Verhalten des Glycerins, und auch des Mannits und des Zuckers, gegen zwei- und drei-

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 122; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 240. — (2) Phil. Mag. [4] XVI, 438; Ann. Ch. Pharm. CIX, 227; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 141; Rép. chim. pure I, 346. — (3) Jahresber. f. 1856, 561.

Verhalten des Glycerins, Mannits und des Zuckers zu mehrbasischen Säuren.

basische Säuren hat van Bemmelen (1) veröffentlicht. Er erörtert, dafs das Glycerin, als $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ betrachtet, mit mehrbasischen Säuren, wie schon länger bekannt, Verbindungen von saurem Character bildet, die nicht einfach als durch Vertretung von 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch ein mehratomiges Säureradical sich ableitend betrachtet werden können, sondern noch die Elemente von mehreren Aeq. Wasser enthalten, von welchen ein Theil durch Basen vertretbar ist, und er bespricht zunächst, ob aufser diesen Verbindungen (er bezeichnet sie als Verbindungen zweiter Ordnung) auch solche (erster Ordnung) vorkommen, die den neutralen Verbindungen des Glycerins mit einbasischen Säuren entsprechen. Er erinnert, dafs er solche Verbindungen erster Art des Glycerins mit Bernsteinsäure und Citronsäure dargestellt hat (2). Eine Verbindung zweiter Art bildet hingegen das Glycerin mit Bernsteinsäure, wenn ein Gemenge gleicher Aequivalente beider Körper auf 160° so lange erhitzt wird, bis eine homogene geschmolzene Masse entstanden ist; so erhält man einen braunen Syrup, welcher sich in Wasser leicht löst und mit Basen Salze bildet; wird jener Syrup unter Wasser mit Bleioxyd zusammengerieben, so scheidet sich die noch unverbundene Bernsteinsäure als bernsteins. Bleioxyd ab, und in Lösung geht das Bleisalz der *Glycerin-Bernsteinsäure*; diese Lösung setzt bei dem Verdunsten im luftleeren Raume letzteres Salz als eine schleimige, äufserst leicht zersetzbare Masse ab, die auch in Weingeist etwas löslich ist, und deren Zusammensetzung nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte. Eine ähnliche Verbindung, *Glycerin-Citronsäure*, giebt das Glycerin auch mit Citronsäure, wenn das Gemenge beider nicht so stark erhitzt wird, dafs die früher beschriebenen

(1) Scheik. Verhand. en Onderzoek. II. deel, 1. stuk, Onderzoek. 1. — (2) Jahresber. f. 1856, 602.

neutralen Substanzen entstehen. Bei der Einwirkung des Glycerins auf Oxalsäure entsteht, bevor bei stärkerem Erwärmen Zersetzung der letzteren zu Ameisensäure (1) eintritt, *Glycerin-Oxalsäure*, deren Kalksalz in Wasser löslich ist (die Lösung wird durch Alkohol nicht gefällt, giebt aber nach Zusatz von Ammoniak bei dem Erwärmen eine Ausscheidung von oxals. Kalk). Verhalten des Glycerins, Mannits und des Zuckers zu mehrbasischen Säuren.

Wird 1 Aeq. Mannit $C_{12}H_{14}O_{12}$ (2) mit 1 Aeq. Bernsteinsäure bei 140 bis 150⁰ zusammengeschmolzen, so entsteht unter Weggang von Wasser eine syrupartige, fast ungefärbte Masse, die sich noch in Wasser löst und deren Lösung Bleioxyd löst; wird hingegen während einiger Stunden auf 170⁰ erhitzt, so geht mehr Wasser weg und es bleibt eine harte, dunkelgraue, geschmacklose, neutrale, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse, *Succino-Mannitan* $C_{20}H_{14}O_{14} = \left.\begin{matrix} C_{12}H_6 \\ H_4 \\ C_8H_4O_4 \end{matrix}\right\} O_{10}$; dieselbe wird durch längeres Kochen mit Wasser, auch durch Kochen mit Bleioxyd zersetzt. Bei dem Erhitzen von Mannit mit 2 Aeq. Bernsteinsäure oder mehr wird bei 140⁰ nur 1 Aeq. derselben aufgenommen; von den 4 übrigen vertretbaren Wasserstoffäquivalenten, die im Mannitan enthalten seien, werden nur 2 bei längerem Erhitzen durch das Radical der Bernsteinsäure ersetzt, und dies erst bei Temperaturen, bei welchen sich Bernsteinsäure verflüchtigt. Bei dem Erhitzen eines Gemenges gleicher Aequivalente Mannit und Citronsäure entweicht, nachdem das Krystallwasser der Säure ausgetrieben ist, bei 130 bis 140⁰ noch mehr Wasser; die geschmolzene Masse wird dickflüssiger und zuletzt zu einer harten, hellgelben, geschmacklosen Substanz, die in Wasser,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 482. — (2) Im Mannitan (vgl. Jahresber. f. 1856, 654 ff.) werden 6 Aeq. vertretbaren Wasserstoffs angenommen $\left(\left.\begin{matrix} C_{12}H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_{10}\right)$.

Verhalten des Glycerins, Mannits und des Zuckers zu mehrbasischen Säuren.

Alkohol und Aether unlöslich ist, und bei 150⁰ getrocknet die Zusammensetzung $C_{24}H_{14}O_{18} = \left.\begin{matrix} C_{12}H_6 \\ H_3 \\ C_{12}H_5O_8 \end{matrix}\right\} O_{10}$ ergab; diese Verbindung, *Citro-Mannitan*, zersetzt sich bei 170 bis 180⁰ unter brauner Färbung, bei Einwirkung von Alkalien wird sie gespalten, in Wasser und in Weingeist wird sie bei längerem Kochen löslich. Durch das Erhitzen von 1 Aeq. Mannit mit 2 Aeq. Citronsäure auf 140 bis 150⁰ wird eine harte, trockene, hellgelbe Masse erhalten, die nicht mehr sauer schmeckt noch sauer reagirt, in Wasser sich erst bei längerer Einwirkung desselben löst, durch Kochen mit Barytwasser unter Regenerirung von Citronsäure gespalten wird; diese Substanz ergab, von verschiedenen Bereitungen herrührend, dieselbe, durch $C_{36}H_{20}O_{30}$ ausdrückbare Zusammensetzung; sie ist somit nicht Dicitro-Mannitan $\left.\begin{matrix} C_{12}H_6 \\ (C_{12}H_5O_8)_2 \end{matrix}\right\} O_{10}$, sondern läſst sich betrachten als (Mono-) Citro-Mannitan + 1 Aeq. Citronsäure — 2 Aeq. Wasser; stärkeres Erhitzen schien nicht einfach das Austreten weiterer Mengen Wasser, sondern tiefer gehende Zersetzung zu bewirken. — Wird das Gemenge von Mannit mit Bernsteinsäure oder Citronsäure weniger stark erhitzt, als für die Darstellung der eben besprochenen Verbindungen nöthig ist, so erhält man saure, in Wasser lösliche, als *Mannitan-Bernsteinsäure* und *Mannitan-Citronsäure* bezeichnete Substanzen, welche Bleioxyd lösen und damit sehr leicht zersetzbare Verbindungen eingehen. — Bei der Einwirkung von Mannit auf Oxalsäure in gelinderer Hitze wird *Mannitan-Oxalsäure* gebildet, deren Kalksalz in Wasser löslich ist und aus dieser Lösung durch Alkohol ausgefällt wird; bei stärkerem Erhitzen tritt Bildung von Ameisensäure ein, welche überdestillirt, und im Rückstand bleibt ein Gemenge von Mannitan-Oxalsäure mit Mannitan.

Werden gleiche Aequivalente Rohrzucker und Bernsteinsäure in einem Oelbade erhitzt, so schmelzen sie bei

120 bis 130° zu einem dunkelbraunen Syrup zusammen, und Wasser entweicht; der Rohrzucker geht in Glucose über, welche sich mit der Bernsteinsäure zu einer sauren, ein in Wasser lösliches und in Alkohol unlösliches Kalksalz bildenden Verbindung vereinigt; letztere wird schon bei 160°, unter Umwandlung des gröfsten Theils des Zuckers in eine humusartige Substanz, zersetzt — eine ähnliche Einwirkung, wie sie sich bei dem Erwärmen von Rohrzucker mit Oxalsäure, und hier schon bei niedrigerer Temperatur, zeigt (1).

Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheeröl.

C. G. Williams (2) fand, in Fortsetzung seiner Untersuchungen über das durch Destillation der s. g. Boghead-Cannelkohle dargestellte leichte Oel, dafs in demselben aufser den s. g. Alkoholradicalen C_nH_{n+2} (3) auch Kohlenwasserstoffe C_nH_n und Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} (Benzol z. B.) enthalten sind. Er hat über die Trennung derselben und namentlich über die Kohlenwasserstoffe C_nH_n Folgendes mitgetheilt. Bei Behandlung jenes Oels mit Brom bei Gegenwart von Wasser wird es zu einer schweren Flüssigkeit, die ein Gemenge der Bromverbindungen von C_nH_n mit den Kohlenwasserstoffen C_nH_{n+2} und C_nH_{n-6} ist. Diese Kohlenwasserstoffe lassen sich abdestilliren (bei Behandlung dieses Destillats mit rauchender Salpetersäure wird das Benzol als Nitrobenzol gelöst, während die Kohlenwasserstoffe C_nH_{n+2} unverändert bleiben; das so erhaltene Nitrobenzol gab nach Béchamp's Verfahren Anilin, welchem etwas Toluidin, aber Nichts von Basen anderer Rei-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 637. — (2) Chem. Gaz. 1858, 119; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 384; J. pr. Chem. LXXIV, 253; Chem. Centr. 1858, 489; ausführlich Phil. Trans. f. 1857, Part III, 737; Chem. Gaz. 1858, 285, und daraus im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 340. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 417.

Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheeröl. hen beigemischt war). Das bromirte Product war, weil in Gegenwart von Wasser dargestellt, nicht frei von Sauerstoff zu erhalten; bei längerem Stehen schied es sich zu drei Schichten, deren obere aus Wasser mit wenig Bromwasserstoff, die mittlere aus organischen Bromverbindungen, die untere aus wässeriger Bromwasserstoffsäure (von 1,320 spec. Gew., mit 37 pC. BrH) bestand. Die organischen Bromverbindungen regenerirten bei wiederholter Behandlung mit alkoholischer Kalilösung und Natrium die Kohlenwasserstoffe, aus welchen sie entstanden waren; so das bromirte Oel aus dem zwischen 71 und 77° siedenden Theil des Steinkohlentheeröls bei 71° siedendes *Caproylen* $C_{12}H_{12}$ (Dampfdichte gefunden 3,020, berechnet 2,904), und das bromirte Oel aus dem zwischen 82 und 88° siedenden Theil bei 99° siedendes *Oenanthylen* $C_{14}H_{14}$ (spec. Gew. 0,718 bei 18°; Dampfdichte gefunden 3,320, berechnet 3,386).

Das aus Gastheer bereitete Gemische flüchtiger Oele, welches jetzt vielfach unter der Bezeichnung Benzol in den Handel gebracht wird, enthält oft gar kein Benzol $C_{12}H_6$. A. Vogel d. j. (1) untersuchte ein solches Münchener Fabrikat, welches erst bei 102° zu sieden begann, übrigens auch beträchtlichen Sauerstoffgehalt ergab. Auch H. Schiff (2) fand in käuflichem Benzol etwas Holzgeist, essigs. Methyl, Toluol, Xylol und die homologen Kohlenwasserstoffe, aber keine Spur Benzol.

Naphtalin. H. Schwarz (3) machte Mittheilungen über das Vorkommen von Naphtalin in Steinkohlentheer.

Paraffin. Ueber die Fabrikation von Paraffin aus den Destillationsproducten bituminöser Schiefer, Braunkohlen u. a. hat Vohl (4) seine Erfahrungen veröffentlicht. — Nach Bolley (5) wird Paraffin im geschmolzenen Zustande durch

(1) Dingl. pol. J. CXLVIII, 68; Chem. Centr. 1858, 869; N. Jahrb. Pharm. X, 85. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVII, 59. — (3) Dingl. pol. J. CXLVII, 229; Chem. Centr. 1858, 588. — (4) Ann. Ch. Pharm. CVII, 45. — (5) Ann. Ch. Pharm. CVI, 230; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 250; Chem. Centr. 1858, 622; Chem. Gaz. 1858, 303.

eingeleitetes Chlor allerdings angegriffen; Chlorwasserstoff bildet sich und die Substanz wird selbst bei 100° immer zähflüssiger. Ein constant zusammengesetztes Product läfst sich nicht wohl erhalten; die Zusammensetzung der dargestellten Präparate entsprach den Formeln $C_{10}H_9Cl$, $C_{10}H_8Cl_2$, $C_{10}H_7Cl_3$ und zwischenliegenden. Das mit Chlor möglichst gesättigte, als *Chloraffin* bezeichnete Product ist ein amorpher, von aller Feuchtigkeit befreit wasserheller, in geringer Wärme schmelzbarer, bei niederer Temperatur harter, in Wasser untersinkender Körper, der in Benzol ziemlich löslich ist; die Lösung macht Papier dauernd durchsichtig, doch auch etwas klebrig.

Neuer Kohlenwasserstoff aus Holztheer.

Fehling (1) hat einen eigenthümlichen festen Kohlenwasserstoff untersucht, welchen Knaufs in Archangel bei der Destillation von Holztheer, der aus sehr harzreichen Hölzern dargestellt war, erhalten hatte. Dieser Kohlenwasserstoff destillirt mit dem schweren Theeröl, namentlich mit dem zuletzt übergehenden, über und scheidet sich in paraffinartigen Schuppen aus. Fehling fand in der durch Umkrystallisiren aus Aether-Weingeist gereinigten, weifse perlmutterglänzende geruchlose Blättchen bildenden Substanz 91,2 bis 91,9 pC. C und 8,3 bis 8,4 H; er läfst es unentschieden, ob ihr die Formel $C_{20}H_{11}$, $C_{30}H_{16}$ oder $C_{26}H_{14}$ zukomme. Der Kohlenwasserstoff sinkt in kaltem Wasser unter, schwimmt aber auf siedendem; er löst sich ziemlich leicht in Aether, Benzol, flüchtigen und fetten Oelen, weniger reichlich in 90grädigem Alkohol; er schmilzt bei 98 bis 99°, verflüchtigt sich bei särkerem Erhitzen in weifsen Dämpfen unter Bräunung des Rückstandes (seine Destillationstemperatur liegt über 340°). Er wird durch concentrirte Salpetersäure leicht angegriffen, unter Bildung eines harzartigen unkrystallisirbaren, in Alkohol wenig löslichen

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 388; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 507; Chem. Centr. 1858, 548.

Neuer Kohlenwasserstoff aus Holztheer.

Körpers; bei längerer Einwirkung von mäfsig verdünnter Säure in gelinder Wärme bildet sich neben einem in Alkohol wenig löslichen Harz ein darin löslicher krystallinischer, zu einer gelben Masse schmelzender Körper. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er erst über 100° angegriffen, unter Schwärzung und Entwicklung von schwefliger Säure, aber ohne dafs sich eine gepaarte Säure zu bilden scheint; durch Chromsäure wird er zu einem braunen Harze umgewandelt; Alkalien wirken auch in erhöhter Temperatur auf ihn nicht ein. — Auch Fritzsche (1) untersuchte diesen von Knaufs dargestellten Kohlenwasserstoff. Er fand ihn unlöslich in Wasser, löslich in dem 800-fachen Gewichte kalten, in dem 40fachen Gewichte siedenden 75procentigen Alkohols, leichter löslich in Aether und Benzol. Der Kohlenwasserstoff krystallisirt aus den Lösungen in durchsichtigen Blättern, schmilzt bei 95°, siedet bei höherer Temperatur als das Quecksilber, geht übrigens schon beim Kochen mit Wasser in kleiner Menge mit den Wasserdämpfen über. Fritzsche fand darin 91,80 bis 92,58 pC. C und 7,51 bis 7,69 H; er giebt ihm die Formel $C_{28}H_{18}$, namentlich auf Grund der Analyse der Pikrinsäure-Verbindung, welche er entsprechend der Formel $C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + C_{28}H_{18}$ zusammengesetzt fand. Letztere Verbindung wird leicht erhalten durch Lösen beider Bestandtheile (die Pikrinsäure mufs überschüssig genommen werden) in heifsem starkem Alkohol oder Aether (2) und Krystallisirenlassen durch Erkalten; sie bildet orangegelbe Nadeln, die in ammoniakfreier Luft durchsichtig bleiben, beim Erwärmen zu einer orangerothen, bei 125° erstarrenden Flüssigkeit schmel-

(1) Petersb. Acad. Bull. XVII, 68; J. pr. Chem. LXXV, 281; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 876; Ann. Ch. Pharm. CIX, 250; Instit. 1859, 47; Rép. chim. pure I, 264. — (2) Bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel krystallisirt die Verbindung mit 1 Aeq. Benzol vereinigt; diese Krystalle werden an der Luft bald unter Verlust des Benzolgehalts undurchsichtig.

zen. Concentrirte Salpetersäure wandelt bei dem Kochen den Kohlenwasserstoff zu einer braungelben harzartigen Masse um; durch Kochen mit Salzsäure und chlors. Kali wird er zu einer gelben zähen harzartigen Masse. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich erst nach dem Erhitzen bis zum Schmelzen in gröfserer Menge; die Lösung scheidet beim Erkalten Nichts aus, wird auf Zusatz von wenig Wasser milchig, auf Zusatz von mehr Wasser wieder klar.

Nach R. Böttger (1) entwickelt rectificirtes Terpentinöl oder Spiköl, wenn ein damit benetztes etwa haselnufsgrofses Baumwollbäuschchen in eine grofse mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche gesenkt wird, sofort weifse Dämpfe und bricht dann in Flammen aus; Rosmarinöl, Thymianöl und Citronenöl zeigen unter denselben Umständen nur oberflächliche Verkohlung, niemals Entflammung. Terpentinöl.

In einem Aufsatz über Camphen-Verbindungen theilt Berthelot (2) mit, dafs die aus Terpentinöl entstehende feste Chlorwasserstoff-Verbindung, $C_{20}H_{16}$,HCl, wenn in der Art zersetzt, dafs der darin enthaltene Kohlenwasserstoff keine Molecular-Umlagerung erleiden kann (3), das eigentliche *Camphen* $C_{20}H_{16}$ als einen campherartig krystallinischen, bei 46° schmelzenden, bei etwa 160° siedenden Körper giebt, welcher sich mit Chlorwasserstoff wieder zu krystallinischer Verbindung vereinigt, bei der Oxydation mit Platinschwarz

(1) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1856-1857, 35; J. pr. Chem. LXXIII, 498. — (2) Compt. rend. XLVII, 266; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CX, 367. — (3) Wie Berthelot in einer bezüglich des Camphens ausführlicheren Mittheilung (Instit. 1858, 52; Cimento VII, 161) kennen lehrt, nimmt er diese Zersetzung der Verbindung $C_{20}H_{16}$, HCl in der Art vor, dafs er sie mit dem 8- bis 10 fachen Gewicht trockener Seife oder dem 2 fachen Gewicht benzoës. Natron 30 bis 40 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 240 bis 250° erhitzt; das Product wird destillirt bis sich weifse Dämpfe zeigen, das Destillat rectificirt und das zwischen 160 und 180° Uebergehende besonders aufgesammelt; dieses ist Camphen $C_{20}H_{16}$, welches nach dem Erstarren durch Auspressen zwischen Fliefspapier gereinigt wird.

eine dem gewöhnlichen Campher $C_{20}H_{16}O_2$ sehr ähnliche und vermuthlich mit demselben identische Substanz giebt. — Wird gewöhnlicher Campher $C_{20}H_{16}O_2$ mit alkoholischer Natronlösung in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis 200° erhitzt und der Inhalt der Röhren dann mit Wasser versetzt (1), so scheidet sich Borneol $C_{20}H_{18}O_2$ aus. Berthelot reinigt dasselbe durch Sublimation, Erhitzen mit Stearinsäure und Zersetzen der hierbei sich bildenden Verbindung $C_{56}H_{52}O_4$ (vgl. S. 419) durch Erhitzen mit Natronkalk auf 120°.

Nelkenöl. Für den im Nelkenöl neben Nelkensäure enthaltenen Kohlenwasserstoff findet C. G. Williams (2) übereinstimmend mit Brüning (3) und Ettling (4) die Formel $C_{20}H_{16}$. Er ist isomer mit Terpentinöl, nicht so scharf, weniger dünnflüssig und weniger löslich in Alkohol als dieses. Sein Siedepunkt liegt bei 251°; das spec. Gew. ist bei 14° = 0,9016, in welchen Eigenschaften er dem Copaiva- und Cubebenöl ähnlich ist.

Rautenöl. Seit den Untersuchungen von Cahours und Gerhardt (5) war das Rautenöl als ein Gemische eines Kohlenwasserstoffs mit dem Aldehyd der Caprinsäure, $C_{20}H_{20}O_2$, betrachtet worden. C. G. Williams (6), welcher dieses Oel einer erneuten Untersuchung unterworfen hat, hebt hervor, dafs die Bildung von Caprinsäure $C_{20}H_{20}O_4$ bei Einwirkung von Salpetersäure auf das Rautenöl nicht beweist, dafs das in letzterem enthaltene Aldehyd 20, sondern nur, dafs es mindestens 20 At. Kohlenstoff enthält. Er suchte das Aldehyd von dem begleitenden Kohlenwasser-

(1) In wässerige Lösung geht an Natron gebunden eine harzige Säure, wohl $C_{20}H_{16}O_4$ ($2\ C_{20}H_{16}O_2 + NaO, HO = C_{20}H_{18}O_2 + C_{20}H_{15}NaO_4$). — (2) In der S. 272 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1857, 481. — (4) Ann. Ch. Pharm. IX, 68. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 719. — (6) Chem. Gaz. 1858, 159; Phil. Mag. [4] XVI, 380; Ann. Ch. Pharm. CVII, 374; Chem. Centr. 1858, 734; Instit. 1859, 130; ausführlich Phil. Trans. f. 1858, Part I, 199; Chem. Gaz. 1859, 130.

stoff durch Binden des ersteren an saures schwefligs. Alkali und Wiederabscheiden aus der krystallinischen Verbindung zu trennen. Das rohe Rautenöl gab bei wiederholten fractionirten Destillationen Destillate, deren Siedepunkte zwischen 160 und 238° lagen. Die zwischen 160 und 188° siedenden Portionen gaben mit sauren schwefligs. Alkalien (das Ammoniaksalz eignet sich besser zur Anwendung, als das Natronsalz) kaum Spuren einer krystallinischen Verbindung; die höher siedenden bildeten letztere, und die über 210° siedenden wurden bei mehrstündiger Berührung mit dem sauren schwefligs. Alkali zu einer krystallinischen Masse. Aus der, durch Auswaschen mit wässerigem schwefligs. Alkali, Auspressen u. s. w. gereinigten krystallinischen Verbindung wurde das Aldehyd mittelst Kalilauge wieder abgeschieden. Es war eine farblose Flüssigkeit, an Früchte erinnernd und von der Raute ganz verschieden riechend, von 0,8497 spec. Gew. bei 15°, beim Schütteln bei 7° zu einer weifsen, dem Campher ähnlichen Masse erstarrend, bei 213° siedend (Oxydation beim Sieden läfst sich nur dadurch vermeiden, dafs die Operation in einem Strom von Wasserstoffgas vorgenommen wird), von der Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_2$ und der Dampfdichte 5,87 (die Ballons waren mit Wasserstoffgas gefüllt; die Dampfdichte berechnet sich nach dieser Formel für eine Condensation auf 4 Volume zu 5,874); die Zusammensetzung war nach nochmaligem Verbinden mit saurem schwefligs. Ammoniak und Wiederabscheiden nicht geändert. Williams bezeichnet das in diesem Aldehyd anzunehmende Radical $C_{22}H_{21}O_2$ als *Euodyl*. — Das Rautenöl ergab auch eine kleine Menge einer bei 232° siedenden Substanz, die das Aldehyd der Laurinsäure, $C_{24}H_{24}O_2$, enthielt, indefs nicht ganz frei von der vorhergehenden Substanz erhalten wurde; die Dampfdichte derselben wurde = 6,182 gefunden, während sie sich für $C_{24}H_{24}O_2$ zu 6,366 berechnet. — Von den diese Aldehyde begleitenden, aber sich mit sauren schwefligs. Alkalien nicht verbindenden Bestandtheilen des Rautenöls bestehen

Rautenöl.

die flüchtigeren hauptsächlich aus einer mit dem Terpentinöl isomeren Substanz; die weniger flüchtigen scheinen einer mit Borneol isomeren aber niedriger siedenden Substanz homolog zu sein.

Oel der Samen des Wasserschierlings. Nach J. Trapp (1) besteht das fast farblose, wie Römisch-Kümmelöl riechende und schmeckende flüchtige Oel, welches die im Herbst gesammelten Samen der *Cicuta virosa* ergaben (aus 10 Pfund getrockneter Samen wurden gegen 2 Unzen flüchtiges Oel erhalten), wie das Römisch-Kümmelöl aus Cuminol $C_{20}H_{12}O_2$ und Cymol $C_{20}H_{14}$.

Oel der Angusturarinde. C. Herzog (2) erhielt bei der Destillation von grob zerstofsener ächter Angustura-Rinde mit Wasser $^3/_4$ pC. vom Gewicht derselben an flüchtigem Oel. Das vom Wasser getrennte und mittelst Chlorcalcium entwässerte Oel ging gröfstentheils bei 266° über; dieses Destillat war hellweingelb, eigenthümlich aromatisch riechend, milde und dann etwas kratzend schmeckend, von 0,934 spec. Gew. und einer der Formel $C_{13}H_{12}O$ entsprechenden Zusammensetzung.

Campher. Delalande (3) hatte durch Einwirkung des Camphers auf Kali-Kalk bei erhöhter Temperatur eine als *Campholsäure* bezeichnete Säure $C_{20}H_{18}O_4$ erhalten. Dieser Formel nach könnte die Campholsäure der Acrylsäure, Angelicasäure u. s. w. homolog sein, und dann müfste sie wie diese Säuren $C_nH_{n-2}O_4$ bei dem Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure und eine damit homologe Säure (hier Caprylsäure) liefern (4). L. Barth (5) fand jedoch bei Anstellung dieses

(1) Petersb. Acad. Bull. XVI, 298; J. pr. Chem. LXXIV, 428; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CVIII, 386; Chem. Centr. 1858, 413. — (2) Arch. Pharm. [2] XCIII, 148; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 130; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 105. Es gelang Herzog nicht, den von Saladin (J. chim. méd. IX, 389; Berzelius' Jahresber. XIV, 323) als Bestandtheil der ächten Angustura-Rinde angegebenen, als Cusparin bezeichneten krystallinischen Körper darzustellen. — (3) Ann. ch. phys. [3] I, 120; Berzelius' Jahresber. XXII, 339. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 433. — (5) Ann. Ch. Pharm. CVII, 249; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 125; Chem. Centr. 1858, 784.

Versuches, dafs bei längerer Einwirkung von Kalihydrat auf Campholsäure bei der Schmelzhitze des ersteren die letztere unverändert blieb, bei stärkerem Erhitzen sich campholss. Kali als eine schaumige zähe Masse ausschied und bei noch höherer Temperatur tiefer gehende Zersetzung der Säure unter Entwickelung eines aromatischen Rauches eintrat; Essigsäure oder Caprylsäure wurde aber nicht gebildet. — Delalande's Verfahren zur Darstellung der Campholsäure fand Barth übrigens sehr unsicher.

Grailich und V. v. Lang (1) fanden für Krystalle von Anemonin die rhombische Combination $\infty P . \infty \bar{P} 2 . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . 0P . P . 2 \bar{P} 2 . \frac{1}{2} \bar{P} \infty . 2 \breve{P} \infty$, mit den Neigungen $\infty P : \infty P = 100^0$, $\infty \bar{P} \infty : \frac{1}{2} \bar{P} \infty = 115^0 19'$, dem Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,8390 : 0,7938. Anemonin.

C. Kraut (2) hat erörtert, was sich aus den Arbeiten Fremy's (3), Plantamour's (4), E. Kopp's (5) und Scharling's (6) über den Perubalsam und den Storax bezüglich der als Cinnameïn und Peruvin bezeichneten Substanzen ergiebt. Er hält die von Scharling für das Cinnameïn aufgestellte Formel $C_{32}H_{14}O_4$ für die richtige; er betrachtet das Cinnameïn als zimmts. Benzyl, das durch Kali zu Zimmtsäure und Benzylalkohol gespalten wird; mit Toluol verunreinigter Benzylalkohol war das s. g. Peruvin, reiner Benzylalkohol Plantamour's vermeintlicher Zimmtsäureäther (die Zersetzungsproducte des Benzylalkohols bei Einwirkung von Kali (7), Toluol und Benzoësäure, habe Perubalsam; Storax.

(1) Wien. Acad. Ber. XXVII, 60. Eine abweichende Bestimmung Frankenheim's vgl. im Jahresber. f. 1850, 509. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVII, 208; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LIV, 422 (vgl. Wurtz' Bemerkung daselbst, Kraut's sich anschliefsende Berichtigung Ann. Ch. Pharm. CIX, 255). — (3) Ann. ch. phys. [2] LXX, 189; Ann. Ch. Pharm. XXX, 328; Berzelius' Jahresber. XX, 396. — (4) Ann. Ch. Pharm. XXVII, 329; XXX, 341; Berzelius' Jahresber. XIX, 490; XX, 401. — (5) Jahresber. f. 1849, 450. — (6) Jahresber. f. 1856, 627. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1854, 585.

Perubalsam; Storax. dieser Chemiker für Alkohol und Zimmtsäure gehalten); Plantamour's Kohlenbenzoësäure sei identisch mit E. Kopp's amorpher Benzoësäure, Fremy's (nicht Scharling's) Metacinnameïn identisch mit Styracin.

G. Ramdohr (1) hat wiederholt und nach verschiedenen Verfahrungsweisen das Styracin (zimmts. Styryl) aus dem Storax dargestellt; das günstigste Resultat wurde nach Göfsmann's Verfahren (2) erhalten (Ramdohr fand zum Umkrystallisiren des Styracins, statt der Mischung von Alkohol und Aether, auch s. g. Benzol anwendbar). Die Zerlegung des Styracins in Zimmtsäure und Styron (Styrylalkohol) mittelst Natronlauge nimmt man zweckmäfsig in kupfernen Destillationsgeräthen vor (das stofsweise Sieden, welches durch die Ausscheidung von zimmts. Salz veranlafst wird, gefährdet Glasgefäfse; bei dem Erwärmen tritt, wenn die Reaction beginnt, leicht Uebersteigen ein); das mit den Wasserdämpfen übergegangene Styron scheidet sich im Verlauf einiger Tage aus dem Wasser in schönen Krystallen aus (bei wärmerer Witterung manchmal als Oel, welches lange flüssig bleiben kann); es ist auch in kaltem Wasser etwas löslich, weniger in concentrirter Chlornatriumlösung. Bei dem Zuleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas zu krystallisirtem Styron wird dieses flüssig und es bilden sich zwei Schichten; aus dem, vorher noch auf 100° erwärmten, Product wurde durch Waschen mit verdünnter Sodalösung und mit Wasser und durch Entwässern mittelst Chlorcalcium des *Chlorstyryl* $C_{18}H_9Cl$ als ein hell-weingelbes, an Zimmt- und Anisöl zugleich erinnernd riechendes, bei — 19° nicht erstarrendes, bei der Destillation (auch im luftleeren Raum) sich zersetzendes Oel erhalten. Jodphosphor wirkt schon in der Kälte auf Styron ein; letzteres schmilzt und beim Erwärmen bilden sich zwei Schichten, deren obere, wie die vorhergehende Verbindung zu reini-

(1) Zeitschr. Pharm. 1858, 113. — (2) Jahresber. f. 1856, 628.

gende, *Jodstyryl* $C_{18}H_9J$ ist, welches schwerer wie Wasser ist, aromatisch riecht und brennend schmeckt, weder für sich noch mit Wasser destillirt werden kann. Bei dem Erwärmen von Chlorstyryl mit concentrirter weingeistiger Lösung von Cyankalium, in offenen Gefäfsen sowohl als in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, entsteht eine röthliche Masse, die beim Vermischen mit Wasser ein röthliches, sich rasch unter Bildung einer harzartigen Masse zersetzendes und nicht durch Destillation zu reinigendes Oel ausscheidet. Jodstyryl wirkt auf Cyankalium in alkoholischer Lösung beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° ein; bei dem Oeffnen der Röhren macht sich starker Cyangeruch bemerkbar und bei dem Erkalten scheidet sich eine ölartige Schichte aus; nach Zusatz von Wasser zu dem Röhreninhalt wird dieser milchig, nach Zusatz von Chlornatrium scheidet sich *Cyanstyryl* $C_{18}H_9Cy$ als gelbliches Oel aus, das in Aether leicht, in Weingeist schwer, in Wasser nicht löslich ist. Der Versuch, aus dem Cyanstyryl in gleicher Weise eine der Zimmtsäure homologe Säure $C_{20}H_{10}O_4$ zu gewinnen, wie Cannizzaro (1) aus Cyanbenzyl $C_{14}H_7Cy$ eine Säure von der Zusammensetzung der Toluylsäure $C_{16}H_8O_4$ erhalten hatte, gelang nicht; das Cyanstyryl verharzt unter Entwickelung von Ammoniak bei der Einwirkung von Kalilösung, und die Bildung einer Säure liefs sich nicht nachweisen. Bei dem Mischen weingeistiger Lösungen von Einfach-Schwefelkalium und Chlorstyryl bilden sich Chlorkalium und *Schwefelstyryl*, ein gelbliches, übelriechendes, nicht destillirbares Oel. Bei dem Zusammenreiben von Styron mit wasserfreier Borsäure schmilzt ersteres und dann erstarrt die Mischung; wird die Mischung in zugeschmolzenen Röhren 5 bis 6 Stunden lang auf 100° erhitzt, so vervollständigt sich die Bildung des *Styryläthers*, welcher durch Entfernung der Borsäure mittelst Sodalösung isolirt Storax.

(1) Jahresber. f. 1855, 622.

wird; er ist ein hellgelbes dickes Oel, zimmtähnlich riechend, schwerer als Wasser, bei der Destillation sich theilweise zersetzend. Ramdohr stellte noch Versuche an über die Bildung von benzoës. und von essigs. Styryl bei Einwirkung von Chlorbenzoyl und von Chloracetyl auf Styron, und über die Einwirkung von Aether-Natron auf Chlorstyryl, wo sich *Aethylstyryläther* (eine bei sehr hoher Temperatur destillirbare, in Wasser unlösliche und darin untersinkende, in Alkohol und in Aether leicht lösliche Flüssigkeit) bildet. Ammoniak in wasserfreier alkoholischer Lösung wirkt auf Chlorstyryl in der Kälte nicht ein; bei längerem Erhitzen beider Körper in zugeschmolzenen Röhren auf 100° scheiden sich Krystalle ab, nach Ramdohr salzs. *Styrylamin* ($(C_{18}H_9)H_2N$, HCl), aus deren wässeriger Lösung Kali das Styrylamin als einen weifsen Niederschlag ausfällt; diese Base löst sich in Aether und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen farblosen Krystallen, die sehr bitter schmecken und leicht zu einem Oel schmelzen, das schon bei 100° in alkalisch reagirenden Dämpfen sich verflüchtigt. Das salzs. Salz vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem eigelben Niederschlag.

Hopfenharz. Vlaanderen (1) hat das in dem Lupulin (dem den Hopfenzapfen ansitzenden gelben Pulver) enthaltene Harz untersucht. Er suchte dasselbe rein darzustellen durch Ausziehen des Lupulins mit Weingeist, Eindampfen des mit viel Wasser versetzten Auszugs, wo auch Hopfenöl sich verflüchtigte, Wiederauflösen des sich ausscheidenden dunkelbraunen Harzes in Weingeist, Zusatz von Wasser und Eindampfen, und Wiederholung dieser Operationen bis alles Hopfenöl verflüchtigt war. Das Harz wurde in dem Mafs, als es freier vom flüchtigen Oele war, härter; das zuletzt erhaltene war dunkelbraun, geschmacklos, fast

(1) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, II. deel, 1. stuk, Onderz. 87.

aschenfrei, löslich in Alkohol und in Aether. Es ergab die Zusammensetzung $C_{54}H_{35}O_{11} + 1\text{-}6HO$, um so gröfseren Gehalt an den Elementen des Wassers, je öfter das Lösen in Alkohol und das Eindampfen der Lösung nach Zusatz von Wasser wiederholt worden war. Eine Mischung der alkoholischen Lösungen (bei der Mischung entstand nur schwache Trübung) von Harz, das zweimal so behandelt worden war, und von überschüssigem essigs. Kupferoxyd gab auf Zusatz von Wasser einen braungrünen Niederschlag, bei 130° getrocknet $C_{54}H_{35}O_{11}$, CuO; ein Harz, das sechsmal in dieser Weise behandelt worden war, gab in alkoholischer Lösung mit einer ebensolchen von essigs. Kupferoxyd einen reichlichen Niederschlag, bei 130° getrocknet $C_{54}H_{39}O_{15}$, 2CuO, und aus der davon abfiltrirten, essigs. Kupferoxyd im Ueberschufs enthaltenden Flüssigkeit fällte Wasser einen Niederschlag, bei derselben Temperatur getrocknet $C_{54}H_{38}O_{14}$, CuO.

Harz der Garcinia Mangostana.

N. Reitler (1) untersuchte das Harz der in Indien verbreiteten *Garcinia Mangostana*. Das rohe Harz enthielt 87,9 pC. in Alkohol Lösliches (Harz), 8,3 in Wasser Lösliches (Gummi), 3,8 Unlösliches (Holziges und Erdiges). Der Verdunstungsrückstand der alkoholischen Lösung war eine klare amorphe Masse, gepulvert citrongelb, leicht löslich in Alkohol und in Aether, nur theilweise löslich in Alkalien, bei 110° schmelzend; die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{36}H_{22}O_{10}$. Die ammoniakalische Lösung des gereinigten Harzes gab mit wässerigem einfach-essigs. Bleioxyd einen eigelben schleimigen Niederschlag, bei 110° getrocknet 5PbO, $C_{36}H_{22}O_{10}$. Der Verdunstungsrückstand der ammoniakalischen Lösung war grünlich, bei 80° schmelzend, auch von der Zusammensetzung $C_{36}H_{22}O_{10}$; das in Ammoniak Unlösliche war blafsgelb, von der Zusammensetzung $C_{36}H_{32}O_{20}$, bei 115° schmelzend.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 170; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 510 und 575.

Harz von Andira anthelmintica, Ueber das im Holz von *Andira anthelmintica* enthaltene Harz, wie auch über einen darin enthaltenen, als *Andirin* bezeichneten gelbbraunen Farbstoff, hat Th. Peckolt (1) einige Angaben gemacht; J. W. Cadbury (2) über das (dem Scammonium und dem Jalappaharz ähnlich wirkende) Harz aus den Rhizomen von *Podophyllum peltatum* (in den vereinigten Staaten häufig).

von Podophyllum peltatum.

Scammonium. A. Buchner (3) hat die Resultate von Untersuchungen veröffentlicht, welche H. Spirgatis unter seiner Leitung über das Scammonium ausgeführt hat; bezüglich dieses Harzes haben wir im vorhergehenden Jahresbericht, S. 484 die Untersuchungen von F. Keller besprochen. Spirgatis fand für das gereinigte Scammonium, für welches er die Bezeichnung Scammonin vorschlägt, nahezu die procentische Zusammensetzung wie Keller, und auch, dafs das Scammonium ein Glucosid ist. Die Umwandlungsproducte des Scammoniums fand aber Spirgatis anders zusammengesetzt, als Keller angegeben: für das Barytsalz der bei dem Lösen des Scammoniums in ätzenden Alkalien entstehenden Säure (Keller's Scammoninsäure) $3BaO, C_{68}H_{56}O_{32}$, übereinstimmend mit der Zusammensetzung von Mayer's jalappins. Baryt (4); für die bei dem Erwärmen des Scammonins und der Scammoninsäure mit Mineralsäuren unter gleichzeitigem Freiwerden von Zucker sich ausscheidende Säure (die Scammonolsäure) nahezu die Zusammensetzung von Mayer's Jalappinolsäure $C_{32}H_{30}O_6$ und für ihr Barytsalz die des jalappinols. Baryts $BaO, C_{32}H_{29}O_5$. Spirgatis vermuthet, das Scammonin möge mit dem Jalappin identisch sein. Auch das Harz der Wurzel von *Convolvulus turpethum* scheint nach Versuchen von Spirgatis ein Glucosid zu sein. — Weitere Mittheilungen von Keller

(1) Arch. Pharm. [2] XCVI, 87; Chem. Centr. 1858, 818. — (2) Aus d. Amer. Journ. of Pharm. Juli 1858 in Pharm. J. Trans. XVIII, 179; Chem. Centr. 1859, 46. — (3) Aus d. Anzeigen der Münchener Academie in Instit. 1858, 289. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1855, 692 ff.

über das Scammonium sind im folgenden Jahresberichte zu besprechen.

Ueber die Bläuung des Guajakharzes hat Arnaudon (1) Versuche angestellt, nach welchen auch er, wie Schönbein, activen Sauerstoff als das die Färbung Bedingende betrachtet. Darauf, dafs bei dem Ueberstreichen von Joddämpfen über Flächen mit Erhabenheiten sich das Jod vorzugsweise an letztere absetze, und dafs Jod die Bläuung von Guajakharz bewirkt, hat L. E. Jonas (2) ein Verfahren gegründet, von Gegenständen mit auch nur schwachen Hervorragungen, Lithographien z. B. (3), Abbildungen zu nehmen. Guajakharz.

Hlasiwetz (4) hat, unterstützt von L. Barth, Untersuchungen über Buchenholztheer-Kreosot und die Destillationsproducte des Guajakharzes ausgeführt. Er kommt zu dem Resultate, dafs sich aus dem Buchenholztheer - Kreosot ein Körper abscheiden läfst, dessen Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_4$ ist, und dafs derselbe Körper auch in dem als Guajacol beschriebenen Oel enthalten ist; bei der trockenen Destillation des Guajakharzes entsteht aufserdem noch ein zweiter, mit dem ersteren homologer Körper. Kreosot und Destillationsproducte des Guajakharzes.

Setzt man in einem vorher mit Wasserstoff gefüllten, seitlich tubulirten Kolben Kalium portionenweise zu Kreosot und regulirt die Temperatur so, dafs sie sich durchschnittlich auf etwa 90° hält und nicht viel höher steigt, so zeigt sich Entwicklung von Wasserstoffgas und dunklere Färbung der Flüssigkeit. Unterbricht man den Kaliumzusatz, wenn neu hinzugefügte Stücke nicht mehr sogleich schmelzen und die Gasentwicklung träge wird, und läfst dann den Inhalt des Kolbens erkalten, so erstarrt derselbe zu

(1) Cimento VIII, 281. — (2) J. pr. Chem. LXXV, 244; Chem. Centr. 1859, 265. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 231; f. 1851, 222; f. 1853, 245. — (4) Wien. Acad. Ber. XXX, 81; Ann. Ch. Pharm. CVI, 339; J. pr. Chem. LXXV, 1; im Ausz. Rép. chim. pure I, 183; Anzeige der Resultate Chem. Centr. 1858, 538.

Kreosot und Destillationsproducte des Guajakharzes.

einer schwach gelblichen, salbenartigen Masse, die sich an der Luft röthet und dann schwärzt und unter Anziehung von Feuchtigkeit schmierig wird. Diese Masse löst sich in siedendem Aether, leichter noch in Alkohol, auch in Steinöl. Um sie krystallinisch zu erhalten, wendet man am besten Aether als Lösungsmittel und zwar, ihrer Leichtveränderlichkeit wegen, in der Art an, dafs man die noch geschmolzene Masse aus dem Kolben in eine wasserfreien Aether (ein dem des angewendeten Kreosots gleiches Volum) enthaltende, vorher mit Wasserstoffgas gefüllte zweifachtubulirte Flasche treten läfst (1), wo der Aether ins Kochen kommt (eine aufgesteckte Kühlröhre verdichtet den verdampfenden Aether und läfst ihn zurückfliefsen) und eine dunkel-goldgelb gefärbte Flüssigkeit entsteht. Wird nun die Flasche sorgfältig verschlossen in eine Kältemischung gestellt, so erstarrt ihr Inhalt bald zu einem Krystallbrei, welcher rasch auf Leinwand mit der Hand und dann unter starkem Druck zwischen Fliefspapier ausgeprefst wird; von den letzten Resten Mutterlauge wird die so erhaltene Krystallmasse dadurch befreit, dafs man sie in einem verschliefsbaren Gefäfs mit wenig wasserfreiem Aether übergiefst und nach dem Aufweichen nochmals auspreſst. Die so erhaltene, rein weifse, atlasglänzende Substanz besteht aus dünnen weichen Prismen oder Schuppen; durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in längeren weifsen Nadeln; sie ist geruchlos, läfst sich ohne Veränderung aufbewahren (ist sie nicht frei von Mutterlauge, so färbt sie sich an der Luft allmälig bläulich-grau), löst sich nach dem Trocknen in Wasser nur unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von Oeltröpfchen. Im luftverdünnten Raum über Kalihydrat getrocknet hat sie die Zusammensetzung $C_{32}H_{19}KO_8 + 2HO$; das Wasser entweicht leicht beim Erwärmen auf 80 bis 90°

(1) Wir verweisen bezüglich der von Hlasiwetz näher beschriebenen und abgebildeten Vorrichtung auf die Abhandlung.

Kreosot und Destillationsproducte des Guajakharzes.

in einem Wasserstoffstrome; Hlasiwetz betrachtet diese Verbindung als ein saures Salz, wasserfrei $C_{16}H_9KO_4 + C_{16}H_{10}O_4$. — Das entsprechende neütrale Kalisalz wird erhalten, wenn man mit den oben angegebenen Vorrichtungen 1 Th. Kalihydrat auf 2 Th. Kreosot bei allmälig bis zu 130° (bei stärkerem Erhitzen tritt leicht Uebersteigen ein) gesteigerter Erwärmung einwirken läfst, wo sich zwei Schichten bilden, deren obere von der unteren (einer wässerigen Lösung von Kali und den etwaigen Beimengungen desselben) ab- und in Aether gegossen wird, wo sich eine Lösung bildet, die bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Dasselbe Kalisalz bildet sich auch, wenn man bei der Einwirkung von Kalium auf Kreosot unter bis zu 130 bis 140° gesteigerter Erwärmung Kalium einträgt, so lange sich noch Einwirkung zeigt; und auch, wenn man Kreosot in etwa dem halben Volum Aether löst und die Lösung in einem gut verschliefsbaren Gefäfs mit einer sehr concentrirten alkoholischen Kalilösung versetzt, wo das Ganze bald zu einem Brei von feinen Nadeln wird. Das neutrale Kalisalz ist dem vorher besprochenen sauren sehr ähnlich, zeigt auch ähnliche Löslichkeitsverhältnisse in Aether und Weingeist, löst sich aber in Wasser ohne Zersetzung (es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in weichen verfilzten Nadeln); im leeren Raum getrocknet ist es $C_{16}H_9KO_4 + 4HO$, bei 80 bis 90° im Wasserstoffstrome getrocknet wird es wasserfrei. — Natrium und Natronhydrat wirken auf das Kreosot wie Kalium und Kalihydrat ein, aber die Natronverbindungen sind nicht krystallisirbar; eine ätherische Lösung des Natronsalzes wird auf Zusatz einer concentrirten alkoholischen Kalilösung in Folge der Bildung des neutralen Kalisalzes zu einem Krystallbrei. — Durch Erhitzen von 2 Th. abgetrockneten Aetzbarytkrystallen und 3 Th. Kreosot, Lösen des Products in Aether, Beseitigen der in Folge der Anwesenheit von etwas Wasser sich zeigenden Trübung durch einige Chlorcalciumstücke, Abgiefsen der nun klaren Lösung und Erkaltenlassen derselben wurde die Baryt-

Kreosot und Destillationsproducte des Guajakharzes.

verbindung in weifsen Schuppen $C_{16}H_9BaO_4 + 3HO$ erhalten (bei 100° getrocknet ist dieselbe wasserfrei). — Die Lösung des neutralen Kalisalzes giebt mit einfach-essigs. Bleioxyd einen voluminösen weifsen, in Wasser etwas löslichen Niederschlag, welcher sich bei längerem Auswaschen zersetzt und nicht leicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten ist; die bei der Analyse gefundenen Zahlen nähern sich der von der Formel $2C_{16}H_9PbO_4 + PbO + 2HO$ verlangten. — Das neutrale Kalisalz zersetzt sich mit Jodäthyl beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren leicht, und aus der vom Jodkalium getrennten Flüssigkeit wurde durch Rectification ein schwach aromatisch riechendes, schwach gelbliches Oel $C_{16}H_9(C_4H_5)O_4$ erhalten. — Durch allmälige Mischung gleicher Aequivalente von getrocknetem neutralem Kalisalz und Chlorbenzoyl wurde eine breiige Masse erhalten, die, nach dem Waschen mit verdünnter Sodalösung der Destillation unterworfen, ein aromatisch riechendes schweres Oel gab, in welchem sich bald Nadeln (anscheinend Benzoësäure) ausschieden, und das (wie auch die Aethylverbindung) in concentrirter ätherischer Lösung auf Zusatz von concentrirter alkoholischer Kalilösung das neutrale Kalisalz regenerirte. — Das aus diesen Salzen durch Säuren (namentlich aus dem neutralen Kalisalze durch verdünnte Schwefelsäure) abgeschiedene Oel wurde mit Wasser wiederholt gewaschen, durch Ueberleiten eines Stromes von Wasserstoffgas bei 150 bis 160° entwässert (es löst Chlorcalcium in erheblicher Menge) und rectificirt. Der gröfsere Theil ging bei 219° über. Das hier überdestillirende Oel ist farblos, stark lichtbrechend, von der Consistenz des Kreosots, angenehm an Perubalsam erinnernd riechend, brennend schmeckend; es verändert sich bei längerem Aufbewahren nur sehr wenig und nimmt nur, wenn das Gefäfs öfters geöffnet wird, einen Stich ins Gelbliche an; es ergab das spec. Gew. 1,0894 bei 13°; es bleibt bei wiederholtem Erhitzen und Umdestilliren in lufthaltigen Gefäfsen nicht ganz unzersetzt, sondern zeigt dann etwas

steigenden Siedepunkt und hinterläfst etwas braunen Rückstand; es ist nicht löslicher in Wasser als Kreosot, mischbar nach allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether, krystallisirbarer Essigsäure und alkalischen Laugen; in einer Kältemischung wird es nur dickflüssig. Silbersolution reducirt es bei dem Erwärmen spiegelnd; bei dem Schütteln mit zweifach-schwefligs. Alkalien färbt es sich gelb ohne eine Verbindung einzugehen; bei dem Schütteln mit concentrirtem wässerigem Ammoniak bildet es einen voluminösen, in kaltem Wasser schwerlöslichen Krystallbrei und auch bei dem Zuleiten von Ammoniakgas erstarrt es bald krystallinisch (der Ammoniakgehalt einer in letzterer Art dargestellten Verbindung, aus der Gewichtszunahme des Oels beim Sättigen mit Ammoniakgas in der Kälte geschlossen, entsprach der Formel $C_{16}H_9(NH_4)O_4 + C_{16}H_{10}O_4$; aus dieser Verbindung entweicht schon beim Stehen an der Luft das Ammoniak); mit Anilin ist es mischbar ohne zu krystallisiren; seine wässerige Lösung coagulirt Eiweifs, doch langsamer als Kreosotwasser; mit wässerigem Eisenchlorid geschüttelt nimmt es rothbraune Farbe an, aber in alkoholischer Lösung giebt es auf Zusatz von alkoholischer Eisenchloridlösung prachtvoll grüne Färbung. Es löst Kalihydrat, und die warm bereitete Lösung erstarrt bei dem Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse; bei dem Erhitzen mit Barytwasser oder Barytkrystallen wird es zu einer weifsen festen Verbindung, die in viel siedendem Alkohol und Wasser löslich ist und sich an der Luft nicht färbt; in alkoholischer Lösung giebt es auf Zusatz von Barytwasser eine krystallinische Ausscheidung (wahrscheinlich das saure Barytsalz). Salpetersäure wirkt heftig auf das Oel ein; krystallisirbare Substitutionsproducte wurden nicht erhalten; es entsteht Oxalsäure. Bei dem Kochen einiger Tropfen des Oels mit verdünnter Schwefelsäure zeigt sich kirsch- oder violettrothe Färbung. Das Oel ergab die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_4$, die Dampfdichte 4,98 (berechnet für eine Condensation auf 4 Vol. 4,79). Brom wirkt heftig

Kreosot und Destillationsproducte des Guajakharzes.

Kreosot und Destillationsproducte des Guajakharzes.

und unter Entwickelung von Bromwasserstoff auf das Oel ein; nach dem Zutropfen von Brom bis zum Auftreten der Färbung des letzteren (zweckmäfsig wird mit nur kleinen Mengen Substanz operirt) bildet sich bald eine krystallisirte, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether sehr leicht lösliche, aus der Lösung in warmer concentrirter Essigsäure in langen feinen weifsen Nadeln krystallisirende Substanz; auch durch Behandlung des rohen Kreosots mit Brom und Umkrystallisiren des resultirenden schmierigen Krystallbreies aus Essigsäure wird diese Verbindung erhalten, die (auf beiderlei Weise dargestellt) eine der Formel $C_{28}H_{13}Br_{5}O_{4}$ entsprechende Zusammensetzung ergab. In einem mit Chlorgas gefüllten Raum erwärmt sich das Oel, wird unter Chlorwasserstoffbildung violett und dann gelbbraun und dickflüssig, und dann bilden sich Krystalle, deren Chlorgehalt der Formel $C_{16}H_{7}Cl_{3}O_{4}$ entsprach.

H l a s i w e t z bespricht weiter, dafs der im Vorstehenden besprochene Körper $C_{16}H_{10}O_{4}$ mit dem Guajacol (Guajacylwasserstoff, guajacylige Säure), oder vielmehr mit einem in der so bezeichneten Substanz enthaltenen Körper, grofse Aehnlichkeit zeigt, und welche Gründe dafür sprechen, beide als identisch zu betrachten. Er hat selbst Versuche mit Guajacol angestellt und folgende Resultate erhalten. Das Rohproduct von der Destillation des Guajakharzes wurde rectificirt, und das zuerst mit Wasser übergehende specifisch leichte s. g. Guajol (Guajacen), dann das als Oel von der Consistenz und dem Lichtbrechungsvermögen des Kreosots übergehende Destillat (rohes Guajacol), endlich die dickflüssigeren, Pyroguajacin enthaltenden Portionen besonders aufgefangen. — Das rohe Guajacol giebt, mit Kalium so behandelt wie oben für des Kreosot angegeben wurde, nur schwer eine reine Verbindung; die in einer Wasserstoffatmosphäre sich bildende Salzmasse färbt sich an der Luft überaus schnell grün und blau. Bessere Resultate wurden erhalten durch vorgängige Darstellung der Ammoniakverbindung (durch Schütteln des

durch mehrmalige Destillation oder nach Völckel's Verfahren (1) gereinigten Oels mit starker Ammoniakflüssigkeit, oder Zuleiten von Ammoniakgas zu dem Oel, und Auspressen der dabei entstehenden voluminösen weifsen Krystallmasse), Lösen derselben in wenig warmem Aether und Zersetzen der erkalteten ätherischen Lösung mit concentrirter alkoholischer Kalilösung in einem luftdicht verschliefsbaren Gefäfse; es bildet sich sehr rasch eine feste weifse Krystallmasse, die je nach der Menge des einwirkenden Kali's im Wesentlichen $C_{32}H_{19}KO_8 + 2HO$ oder $C_{16}H_9KO_4 + 4HO$ ist. Die letztere Verbindung, das S. 453 besprochene neutrale Kalisalz, wurde auch erhalten durch öfteres Schütteln des rohen Guajacols mit mäfsig starker Ammoniakflüssigkeit, Waschen des von der stark gefärbten wässerigen Flüssigkeit getrennten Oels, wiederholtes Rectificiren desselben, Lösen in etwa dem gleichen Volum Aether und Zusatz schwach überschüssiger sehr concentrirter alkoholischer Kalisösung. Das aus dem Kalisalz nach dem Lösen desselben in Wasser durch Oxalsäure oder verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene Oel war ganz farblos, rein und angenehm riechend, dem S. 454 f. besprochenen aus Kreosot erhaltenen Oel sehr ähnlich, doch nicht bei so constanter Temperatur siedend sondern einen von 203 bis 230° steigenden Siedepunkt zeigend. Das bei 205 bis 210° Uebergehende ergab das spec. Gew. 1,117 bei 13° und die Zusammensetzung nahezu $= C_{14}H_8O_4$, das bei 216 bis 218° Uebergegangene das spec. Gew. 1,116 und die Zusammensetzung $C_{15}H_9O_4$; das bei 219 bis 220° Uebergegangene das spec. Gew. 1,089 und die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_4$. Letztere ist die des aus Kreosot erhaltenen Oels (S. 455); Hlasiwetz ist der Ansicht, dafs eine homologe Verbindung $C_{14}H_8O_4$ (auch in den Kaliverbindungen enthalten) beigemischt war, und erinnert, dafs Deville und Pelle-

Kreosot und Destillationsproducte des Guajakharzes.

(1) Jahresber. f. 1854, 609.

Kreosot und Destillationsproducte des Guajakharzes.

tier (1) dem Guajacol die letztere Formel beigelegt hatten und Sobrero's (2) Formel für das Guajacol $C_{15}H_9O_4$ ein Gemische von $C_{16}H_{10}O_4$ und $C_{14}H_8O_4$ andeutet; ein solches Gemische sei auch wohl das von Völckel (3) untersuchte Guajacol, dem die Formel $C_{15}H_8O_4$ beigelegt wurde, gewesen. In welchem Mengenverhältnifs sich die homologen Substanzen $C_{16}H_{10}O_4$ und $C_{14}H_8O_4$ bei der Destillation des Guajakharzes bilden, möge von der Beschaffenheit des Harzes sowohl wie von der Destillationstemperatur abhängig sein. Für ein weiteres Glied aus der Reihe dieser homologen Substanzen hält Hlasiwetz das Furfurol $C_{10}H_4O_4$.

Nach dem hier geführten Nachweis, dafs in dem s. g. Guajacol derselbe Körper $C_{16}H_{10}O_4$ enthalten ist, wie in dem Buchenholztheer-Kreosot, bespricht Hlasiwetz die Zusammensetzung des letzteren im Allgemeinen. Er spricht sich bestimmt dagegen aus, dafs das Buchenholztheer-Kreosot unreines Phenol sei oder mit dem Steinkohlentheer-Kreosot (4) Etwas gemeinsam habe, sondern es sei wahrscheinlich $C_{16}H_9RO_4$, wo R ein sauerstofffreies Radical bedeutet.

(1) J. pharm. [3] VI, 116; Compt. rend. XIX, 132; Ann. Ch. Pharm. LII, 402. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 19. — (3) Jahresber. f. 1854, 609. — (4) Bezüglich der *Rosolsäure*, die sich aus einem im Steinkohlentheer enthaltenen Stoffe beim Erhitzen mit Alkalien bildet, haben Hugo Müller und Dusart Angaben gemacht. — Müller (Chem. Soc. Qu. J. XI, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 723; Dingl. pol. J. CL, 298; Instit. 1859, 147) hatte rohes Phenol, zum Zweck der Reinigung desselben, in das Kalksalz umgewandelt, und dieses längere Zeit in einem erwärmten Raum stehen gelassen. Die ganze Masse war nun zu einer rothen Substanz geworden, die mit Wasser (unter Hinterlassung eines braunen, aus kohlens. Kalk, etwas Aetzkalk und einem dunkelbraunen harzartigen Körper bestehenden Rückstands) eine dunkelrothe Lösung gab, aber keine Spur Phenol mehr enthielt. Der in der rothen Lösung mit Kalk verbundene Körper zeigte im Wesentlichen die Eigenschaften von Runge's Rosolsäure. Zur Isolirung der letzteren wurde die rohe rothe Substanz mit sehr verdünnter siedender Lösung von kohlens. Ammoniak ausgezogen, die carmoisinrothe Lösung fast zur Trockne eingedampft, wo sie sich unter Ammoniakentwicklung gelblichroth färbte und eine dunkele harzartige Masse sich ausschied, diese

Hlasiwetz theilt noch die Resultate von Untersuchungen mit, welche Gilm über das Guajol (Guajacen) ausgeführt hat. Kreosot und Destillationsproducte des Guajakharzes.

(nach dem von Runge angegebenen Verfahren) in Alkohol gelöst, Kalkhydrat in schwachem Ueberschufs zugesetzt, von dem (brunols. Kalk enthaltenden) ungelöst Bleibenden abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser verdünnt, der Alkohol abdestillirt, die rückständige Lösung von rosols. Kalk mit einer gerade hinreichenden Menge Essigsäure zersetzt. (Zur vollständigen Reinigung der Rosolsäure von Brunolsäure ist das hier angegebene Verfahren wiederholt in Anwendung zu bringen.) Der sich ausscheidende Niederschlag war noch kalkhaltig, wefshalb er nochmals in Alkohol gelöst und der Lösung etwas Salzsäure zugesetzt wurde; bei dem Mischen dieser Lösung mit viel Wasser schied sich nun die Rosolsäure rein aus. In diesem Zustand ist sie nach dem Kochen mit Wasser eine dunkele amorphe Substanz, den Canthariden ähnlich grünlich glänzend; ihr Pulver ist roth; in dünnen Schichten ist sie mit rother Farbe durchscheinend; aus alkoholischer Lösung wird sie durch Wasser als ein rother flockiger Niederschlag abgeschieden. Bei etwa 60° backt sie zusammen, und in siedendem Wasser schmilzt sie zu einer dunkelgrünen, fast schwarzen Flüssigkeit. Sie ist nicht flüchtig und verbrennt nur sehr schwierig. Sie löst sich leicht in Alkohol und in Aether zu bräunlich-gelben Flüssigkeiten, auch in Phenol und Holztheer-Kreosot, in concentrirter Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure; auch in Wasser ist sie nicht ganz unlöslich; in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löst sie sich nicht. Sie ist kaum eine Säure zu nennen, mindestens eine schwächere als die Kohlensäure; sie vereinigt sich nur mit Ammoniak, fixen Alkalien und alkalischen Erden zu dunkelrothen, in Wasser und in Alkohol löslichen, sehr leicht sich zersetzenden Verbindungen (schon durch Luft und Licht werden sie unter Vereinigung der Base mit der Kohlensäure aus der Luft zerlegt, und bei längerer Einwirkung von Luft und Licht auf Rosolsäure wird diese vollständig zersetzt); die Kalkverbindung scheidet sich bei vorsichtigem Verdunsten der Lösung im leeren Raum über Aetzkalk als ein körniges oder krystallinisches, zusammengedrückt dem Carthamin ähnliches Pulver ab; die verhältnifsmäfsig beständigste Verbindung der Rosolsäure ist die mit Magnesia; mit einfach- oder basisch-essigs. Bleioxyd oder den Salzen schwerer Metalle überhaupt geben die Lösungen löslicher Rosolsäure-Verbindungen keine Niederschläge, und mit Thonerde bildet die Rosolsäure keine Verbindung. Die Zusammensetzung der über Schwefelsäure getrockneten Rosolsäure entsprach der empirischen Formel $C_{40}H_{22}O_{8}$. Chlor und Brom wirken auf Rosolsäure in alkoholischer oder alkalischer Lösung leicht ein, unter Bildung einer hellgelben, nicht mehr unter rother Färbung in ätzenden Alkalien löslichen Substanz; Salpeter-

Kreosot und Destillationsproducte des Guajakharzes.

Dasselbe wurde durch Destillation, wobei das bis 120° Uebergehende für sich aufgesammelt wurde (das bei höherer Temperatur Uebergehende enthält viel Guajacol), und Rectification über gebrannten Kalk erhalten als eine farblose, stark, an Bittermandelöl erinnernd und bei längerem Einathmen betäubend riechende, brennend aromatisch schmeckende, das Licht stark brechende und bei 118° siedende Flüssigkeit, welche die schon von Deville angegebene Zusammensetzung $C_{10}H_8O_2$ ergab. Das so gereinigte Guajol wird durch kalte Kalilauge nicht verändert (1), beim Erwärmen gelb gefärbt, durch alkoholische Eisenchloridlösung nicht verändert (bei Beimischung von Guajacol tritt grüne Färbung ein), durch Ammoniak nicht gelöst; mit zweifach-

säure wirkt beim Erhitzen in ähnlicher Weise ein; eine Lösung von Traubenzucker in Aetzkali wirkt auf Rosolsäure nicht ein. Die Substanz im Steinkohlentheer, aus welcher sich bei Einwirkung von Luft und ätzendem Alkali die Rosolsäure bildet, liefs sich nicht isoliren. — Dusart (Rép. chim. appliquée I, 207) theilt mit, dafs er nach Runge's Verfahren zur Darstellung der Rosolsäure einen rothen Körper erhielt, welcher wohl mit einem durch Oxydation des Phenols in Gegenwart von Alkalien zu erhaltenden identisch sei. Das Präparat war roth, leicht zerreiblich, beim Erhitzen unter Zersetzung schmelzend; noch feucht auf 80° erwärmt wurde es zu einer cantharidengrünen Masse. Es war wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, löslich (ohne dafs Kohlensäure ausgetrieben wurde) in kohlens. Alkalien, leicht löslich in Aetzalkalien zu kirschrothen Flüssigkeiten, die durch die schwächsten Säuren gefällt wurden. Es bildete mit Kalk, Baryt und Strontian weniger leicht lösliche Salze, mit Metallsalzen (durch wechselseitige Zersetzung zu erhaltende) verschieden gefärbte Verbindungen; es vereinigte sich nicht mit Thonerde (eine kleine Menge einer Thonerdeverbindung bildete sich, nach Dusart's Vermuthung, in Folge einer die Rosolsäure noch begleitenden Verunreinigung). Es wurde durch wässerige schweflige Säure nicht entfärbt; über überschüssiges Natron-Kali destillirt bildete es, unter theilweise weiter gehender Zersetzung, Phenol. Die Zusammensetzung wurde der Formel $C_{12}H_6O_4$ entsprechend gefunden. Vgl. auch Jahresber. f. 1857, 447 f. — (1) Die von Völckel angegebenen Farbenerscheinungen betrachtet Hlasiwetz als auf Unreinheit des Guajols beruhend (Völckel legte dem von ihm dargestellten Guajol die Formel $C_9H_7O_2$ bei).

schweflige. Alkalien geschüttelt bleibt es flüssig. Durch Chromsäure wird es unter Bildung von Essigsäure, durch Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure oxydirt. Auf gepulvertes Kalihydrat gebracht wird es unter Wärmeentwickelung, Bräunung und Ausstofsung eines pfeffermünzartigen Geruches verharzt; bei längerem Schmelzen entfärbt sich die Masse wieder (Angelicasäure wird hierbei nicht gebildet; das Guajol ist somit nicht das Aldehyd dieser Säure).

Kreosot und Destillationsproducte des Guajakharzes.

Bezüglich des, zuletzt von Ebermayer (1) untersuchten, in den letzten Portionen des Rectificats des rohen Destillationsproductes des Guajakharzes enthaltenen Pyroguajacins hat, wie Hlasiwetz gleichfalls mittheilt, Nachbaur Folgendes gefunden. Das Pyroguajacin krystallisirt leicht aus Alkohol in, meistens röthlichen, irisirenden Blättchen, schmilzt bei etwa 183° und erstarrt krystallinisch, verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen zu einem farblosen, der Benzoësäure ähnlichen Sublimat, ist unlöslich in Wasser, geruch- und geschmacklos, giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid grüne Färbung, giebt bei längerem Kochen mit etwas verdünnter Schwefelsäure violette Färbung, wird durch concentrirte Schwefelsäure mit braungelber Farbe gelöst. Seine Zusammensetzung wurde, übereinstimmend mit den früher von Deville erhaltenen Resultaten, der Formel $C_{38}H_{22}O_{6}$ entsprechend gefunden.

Farbstoffe.

Farbstoff der Cochenille.

Schützenberger (2) fand bei Analysen von Carminsäure von verschiedenen Darstellungen Resultate, die sowohl unter einander verschieden waren als auch mit der von

(1) Jahresber. f. 1854, 612. — (2) Ann. ch. phys. [3] LIV, 52; Anzeige der Resultate Compt. rend. XLVI, 47; Instit. 1858, 11; J. pr. Chem. LXXIV, 444; Dingl. pol. J. CXLVII, 320; Chem. Centr. 1858, 948.

Farbstoff der Cochenille.

Warren de la Rue (1) angegebenen Zusammensetzung ($C_{28}H_{14}O_{16}$) der Carminsäure nicht stimmten. Er sucht nun zu zeigen, dafs der Farbstoff der Cochenille nicht Eine Substanz sondern ein Gemenge von mindestens zwei Säuren sei, die sich im Sauerstoffgehalt unterscheiden. Er glaubt, durch Anwendung von alkoholhaltigem Aether als Lösungsmittel, von der eigentlichen Carminsäure $C_{18}H_8O_{10}$ eine Oxycarminsäure $C_{18}H_8O_{14}$ getrennt zu haben, und nimmt auch intermediäre Substanzen, $C_{18}H_8O_{12}$ und $C_{18}H_8O_{13}$, an. — Bei mehrtägiger Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Cochenille wird der Farbstoff der letzteren wesentlich verändert; er wird zu einem schön violetten Pigment, das durch Säuren nicht mehr verändert, namentlich nicht mehr in Roth übergeführt wird. Schützenberger sucht nachzuweisen, dafs bei dieser Einwirkung des Ammoniaks die Carminsäure und die sie begleitenden analogen Säuren in Amidverbindungen übergehen. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf carmins. Natron bei 125° entsteht, unter gleichzeitiger Bildung von Chlornatrium, ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher rother Körper, welchen Schützenberger als einen Aether oder eine Aethersäure der Carminsäure betrachtet. Die von Schützenberger für seine Ansichten gegebenen analytischen Beweise sind unzureichend; er stellt weitere Untersuchungen in Aussicht. Er theilt noch mit, dafs die Färbung einer Carminsäurelösung bei Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande verschwindet, bei Zutritt der Luft aber wiederkommt.

Grüner Farbstoff der Pflanzen.

Nach O. L. Erdmann (2) ist die rothe Fluorescenz des alkoholischen Auszuges grüner Blätter unabhängig von der grünen Farbe der Flüssigkeit. Letztere wird im directen Sonnenlicht schon nach Verlauf einiger Stunden bräun-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 789. — (2) J. pr. Chem. LXXV, 212; Chem. Centr. 1859, 240.

lich- oder grünlichgelb; sie zeigt dann zwar bei directer Bestrahlung die rothe Fluorescenz nur noch schwach, aber wenn man nach Brewster's Methode mittelst einer Convexlinse concentrirtes Sonnenlicht in die Flüssigkeit treten läfst, zeigt sich ein blutrother Lichtkegel. — Nach Phipson (1) nehmen grüne Pflanzenblätter bei dem Eintauchen in concentrirte Schwefelsäure die gelbe Farbe an, welche die Blätter im Herbst zeigen, bei etwas längerer Einwirkung der Säure geht die gelbe Farbe in Smaragdgrün über, und wenn die Einwirkung der Säure länger als einige Secunden währt, tritt Bildung humusartiger Substanz ein. Die herbstlich gelb gefärbten Blätter verschiedener Pflanzen (2) zeigten ihm gleichfalls bei dem Eintauchen in concentrirte Schwefelsäure zuerst smaragdgrüne Färbung, und dann Bräunung in Folge der Bildung einer humusartigen Substanz.

Grüner Farbstoff der Pflanzen.

Verdeil (3) hat über einen von dem Blattgrün verschiedenen grünen Farbstoff, der aus einigen Pflanzen erhalten werden kann, Mittheilungen gemacht. Durch Auskochen oder Auspressen der noch nicht aufgebrochenen, ganz weifsen Distel- oder Artischokenköpfe wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die sich an der Luft nicht verändert, aber nach Zusatz einiger Tropfen wässerigen kohlens. Na-

(1) Compt. rend. XLVII, 912; Instit. 1858, 419. — (2) Ueber den gelben Farbstoff der Blätter im Herbst hat auch A. Ferrein (Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 1) Untersuchungen veröffentlicht. Die gelben Blätter der gemeinen Ulme wurden nach dem Trocknen mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol aus dem Auszug abdestillirt, der schwarzbraune Rückstand mit Wasser behandelt. Die gelbbraune wässerige Flüssigkeit enthielt eine, theilweise durch einfach-essigs. Bleioxyd ausfällbare Substanz, welche Ferrein als eine Gerbsäure betrachtet und als *Xanthotannsäure* bezeichnet (für die Bleiverbindung wurde nach dem Trocknen bei 110° die Zusammensetzung 3 PbO, $C_{28}H_{18}O_4$ gefunden). Nach ihm ist nicht nur der gelbe Farbstoff der Ulmenblätter sondern vielleicht das Blattgelb überhaupt eine Gerbsäure. — (3) Compt. rend. XLVII, 442; Instit. 1858, 310; Dingl. pol. J. CL, 118; Chem. Centr. 1858, 879.

Grüner Farbstoff der Pflanzen.

trons oder Kalkwassers sich von der Oberfläche aus, rascher beim Schütteln mit Luft, grün färbt. Bei Ueberschufs von Alkali ist die Farbe gelbgrün; auf Zusatz von etwas Essigsäure wird sie blaugrün. Die grüne Flüssigkeit giebt mit Alaun, essigs. Bleioxyd, Zinnoxydsalzen dunkelgrüne, an der Luft sich nicht verändernde Niederschläge, mit Zinnoxydulsalzen einen gelben Niederschlag. Wird der mit essigs. Bleioxyd erhaltene Niederschlag mittelst Schwefelsäure, die mit vielem schwachem Weingeist verdünnt ist, zersetzt, so geht der Farbstoff in Lösung; aus dem braungelben Filtrat kann er durch Zusatz von viel Aether ausgefällt werden. Getrocknet ist der Farbstoff eine braungelbe Masse, die sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzt, fast aschenfrei ist, Stickstoff enthält, in Wasser und Säuren unlöslich, in Weingeist wenig löslich, in Alkalien, kohlens. Natron oder Kalkwasser unter grüner Färbung sehr leicht löslich ist. Durch überschüssige Essigsäure oder Salzsäure wird der Farbstoff geröthet und gefällt; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rother Färbung; durch einen Ueberschufs von Alkalien wird er unter Mitwirkung der Luft zersetzt. — Die Substanz, welche diesen grünen Farbstoff durch Oxydation bildet, ist am reichlichsten in den unreifen Blüthenköpfen der Disteln und Artischoken (vorzugsweise in den in den heifseren Klimaten gewachsenen), und nur in geringer Menge in den schon ausgebildeten Blüthen enthalten.

Indigo.

Die chemische Geschichte des Indigo's, namentlich was über die Bereitung und die Untersuchung des Indigo's vorliegt, hat E. Mulder (1) zusammengestellt.

Im Jahresberichte für 1855, S. 659 ff. wurde besprochen, dafs Schunck die Ansicht entwickelt hat, das Indigblau entstehe, zugleich mit einem zuckerartigen Körper, aus einer als Indican bezeichneten Substanz, die Schunck aus Waid-

(1) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, II. deel, 2. stuk, Verhandelingen 1.

blättern darstellte und über deren Zersetzungen er damals schon Mehreres mittheilte. Er hat die Untersuchung dieses Gegenstandes fortgesetzt und macht jetzt (1) folgende, die früheren vervollständigende Angaben über das Indican und seine Zersetzungsproducte. Indigo.

Zur Darstellung des *Indicans* fand Schunck es jetzt am Besten, die getrockneten und gepulverten Waidblätter in einem Verdrängungsapparat mit kaltem Alkohol auszuziehen, den dunkelgrünen Auszug nach Zusatz von etwas Wasser in einem Apparat, in welchem ein Luftstrom rasch über die Flüssigkeit streicht, bei gewöhnlicher Temperatur einzudampfen (bleibt der Auszug längere Zeit stehen, so tritt, wie auch bei Temperaturerhöhung, leicht Zersetzung des Indicans ein), nach einigen Stunden die hellbraun gewordene Flüssigkeit von einem ausgeschiedenen fetten grünen Farbstoff zu trennen, erstere mit frisch gefälltem Kupferoxyd zu schütteln wobei sie grüne Farbe annimmt, in die vom Kupferoxyd abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff einzuleiten, das Filtrat, welches nun hellgelb ist, wieder in jenem Apparat bei gewöhnlicher Temperatur einzudampfen, den als Rückstand bleibenden braunen Syrup (Indican nebst einigen Zersetzungsproducten desselben) mit kaltem Alkohol zu behandeln, wo er sich nur theilweise löst (ungelöst bleibt eine braune zähe Masse, ein unten noch zu besprechendes Product der Einwirkung von Wasser und Sauerstoff auf Indican), die alkoholische Lösung mit dem zweifachen Volum Aether zu mischen, wo sich noch etwas braune Substanz nebst etwas von dem bei der Zersetzung des Indicans freiwerdenden Zucker und nach einiger Zeit gewöhnlich auch ein anderes Zersetzungsproduct des Indicans in weifsen Krystallnadeln abscheidet, nach dem Klären der alkoholisch-ätherischen Lösung sie zu filtriren und wieder

(1) Phil. Mag. [4] XV, 29, 117, 183; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 268; LXXIV, 99, 174; Chem. Centr. 1858, 225.

Indigo. wie vorher einzudampfen, wo das Indican, so rein als es sich erhalten liefs (es scheint nur noch mit einer geringen Menge einer fettigen Substanz verunreinigt zu sein, die schwierig zu entfernen ist), in Form eines hellbraunen Syrups zurückbleibt. Schunck fügt seinen früheren Angaben über die Eigenschaften des Indicans Nichts Erhebliches hinzu. Die Zusammensetzung desselben ermittelte er, da es im freien Zustande noch Wasser enthält welches nicht ohne Zersetzung ausgetrieben werden kann, wieder in der Art, dafs er die mit Bleioxyd verbundene Substanz analysirte. Die Lösung von Indican in kaltem Alkohol wurde mit einer kleinen Menge alkoholischen essigs. Bleioxyds versetzt, die vom entstehenden schmutziggelben Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit überschüssigem essigs. Bleioxyd versetzt, der jetzt rein schwefelgelb fallende Niederschlag *A* mit Alkohol ausgewaschen, im leeren Raume und dann bei 100° getrocknet; die vom Niederschlag *A* abfiltrirte Flüssigkeit gab auf Zusatz von etwas Ammoniak einen Niederschlag *B*, welcher ebenso behandelt wurde. In Präparaten von verschiedenen Darstellungen wurde der Bleioxydgehalt wechselnd (in *A* 59,2 bis 68,7, in *B* 60,3 bis 62,0 pC.) gefunden; die organische Substanz in *A* war entsprechend der Formel $C_{52}H_{31}NO_{34}$, die in *B* entsprechend $C_{52}H_{33}NO_{36}$ zusammengesetzt. Die erstere Formel betrachtet Schunck jetzt als die wahre Zusammensetzung des Indicans ausdrückend.

Die Einwirkung von Säuren auf Indican fand Schunck jetzt, wo er dieselbe unter Anwendung gröfserer Quantitäten und genauer untersuchte, nicht ganz so einfach, als er dies früher angegeben hatte. — Schwefelsäure und Salzsäure sind nicht die einzigen Säuren, welche die Zersetzung des Indicans bewirken. Auch Salpetersäure, einer wässerigen Lösung von Indican in so geringer Menge zugesetzt dafs sie nicht als Oxydationsmittel wirken kann, läfst bald eine Zersetzung desselben eintreten. Auch Oxalsäure und

Weinsäure, und in geringerem Grade selbst Essigsäure, bewirken eine Zersetzung des Indicans. Indigo.

Die Producte der Zersetzung des Indicans durch Säuren sind theils unlöslich in Wasser, theils löslich in demselben, theils flüchtige Körper. Die bei der, zuletzt durch Erwärmen unterstützten, Einwirkung von Säuren auf Indican sich bildenden unlöslichen Substanzen wurden mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mit verdünnter Natronlauge erst in der Kälte, dann in der Wärme behandelt, die hierbei entstehende Lösung (*A*) von dem ungelöst Bleibenden (*B*) getrennt. Die dunkelbraune Lösung (*A*) gab bei dem Uebersättigen mit Salzsäure einen voluminösen braunen flockigen Niederschlag, welcher mit einer kochenden Mischung von Alkohol und Ammoniakflüssigkeit behandelt wurde; hierbei blieb meistens ein brauner, aus dem als *Indihumin* bezeichneten Körper bestehender unlöslicher Rückstand, während die alkoholisch-ammoniakalische Flüssigkeit einen durch überschüssige Essigsäure ausfällbaren braunen Körper aufnahm, welchen Schunck als *Indifuscin* bezeichnet, und aufserdem *Indiretin*, welches durch Essigsäure nicht ausgefällt wird; bei Zusatz von alkoholischem essigs. Bleioxyd zu der vom Indifuscin abfiltrirten Flüssigkeit schied sich noch Indifuscin in Verbindung mit Bleioxyd in Form brauner Flocken aus, und das hiervon getrennte Filtrat gab bei Zusatz von Ammoniak einen bräunlich-gelben Niederschlag von Indiretin-Bleioxyd. — Das in Natronlauge ungelöst Bleibende (*B*), eine dunkel-bläulichpurpurfarbige Masse, wurde mit siedendem Alkohol erschöpft, wo hauptsächlich *Indigblau* ungelöst blieb. Der heifs filtrirte, bräunlich-purpurfarbige alkoholische Auszug wurde mit Ammoniak und alkoholischem essigs. Bleioxyd versetzt, wo ein brauner, aus Bleioxyd in Verbindung mit Indifuscin u. a. bestehender Niederschlag entstand, und das davon getrennte, schön purpurfarbige Filtrat wurde mit überschüssiger Essigsäure versetzt, eingedampft und dann mit viel Wasser vermischt, wo sich das darin Gelöste in schmutzig-purpurfarbigen

Indigo. Flocken ausschied. Letztere wurden, nach vorgängigem Auswaschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge, mit einer kleinen Menge kalten Alkohols behandelt, wo sich eine als *Indifulvin* bezeichnete harzartige Substanz löste und ein vorzugsweise aus *Indirubin* bestehender Rückstand blieb.

Wir können hier für diese sechs bei Einwirkung von Säuren auf Indican entstehenden in Wasser unlöslichen Producte nur in der Hauptsache angeben, wie ihre Trennung von einander versucht wurde; bezüglich der Verfahren, wie sie Schunck rein darzustellen suchte, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Auch bezüglich der Eigenschaften dieser Producte heben wir hier nur das Hauptsächlichste hervor. — An dem so erhaltenen *Indigblau* fand Schunck die für diese Substanz gewöhnlich angegebenen Eigenschaften; er fand für die bei 100° getrocknete Substanz die Zusammensetzung $C_{16}H_5NO_2$ bestätigt. — Das *Indirubin* wurde gewöhnlich als dunkelbraune amorphe Masse erhalten, einmal in langen, im durchscheinenden Lichte roth erscheinenden Nadeln. Es löst sich in Alkohol zu schön purpurrother Flüssigkeit. Es ist unlöslich in Alkalien, aber in kochender Natronlauge, die mit einer reducirenden Substanz (Zinnchlorür oder Traubenzucker) versetzt ist, löst es sich leicht zu einer Flüssigkeit, aus welcher es bei Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft sich wieder abscheidet. Es bildet mit kalter concentrirter Schwefelsäure eine purpurfarbige Lösung, die mit Wasser einen dunkelgefärbten Niederschlag giebt, während die überstehende Flüssigkeit purpurn gefärbt bleibt. Es wird durch kochende Salpetersäure zersetzt. Es scheint unzersetzt sublimirbar zu sein zu einem Aggregat purpurfarbiger Nadeln. Es ist mit Indigblau isomer. Die aus Indican bei Einwirkung von Säuren sich bildende Menge Indirubin war stets nur klein; mehr von dieser Substanz gewann Schunck aus den Blättern von Indigofera tinctoria, welche ihm getrocknet aber in einem gewissen Grade zersetzt zugekommen waren. —

Das *Indifulvin* wird bei dem Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als ein röthlich-gelbes durchscheinendes Harz erhalten, ist (auch bei Gegenwart reducirend wirkender Substanzen) unlöslich in ätzenden Alkalien, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit heller Flamme, wird durch gewöhnliche Salpetersäure auch beim Kochen nicht erheblich angegriffen, während es durch Kochen mit rauchender Salpetersäure und Eindampfen zu einem in Wasser unlöslichen, in siedendem Alkohol schwer löslichen, in Alkalien leicht löslichen röthlichgelben Harz und einem sich gleichzeitig bildenden, in Wasser löslichen, in weifsen Nadeln krystallisirbaren Körper wird. Schunck fand für das Indifulvin von einer Bereitung die Zusammensetzung $C_{22}H_{10}NO_8$, für das von einer anderen Darstellung $C_{44}H_{19}N_2O_3$; er unterscheidet diese beiden Zusammensetzungen als die des *a* und die des *b* Indifulvins. — *Indihumin* ist ein sepiabraunes Pulver, unlöslich in Wasser und in Alkohol, löslich in Alkalien zu braunen Flüssigkeiten, aus denen es durch Säuren in Form brauner Flocken gefällt wird. Es wird durch siedende Salpetersäure leicht zersetzt, unter Bildung einer gelben Lösung, die bei dem Abdampfen einen orangefarbenen, in Wasser unlöslichen Rückstand läfst. Das Indihumin bildet sich bei der Einwirkung von Säuren auf Indican gewöhnlich nur in geringer Menge, und manchmal läfst es sich unter den Zersetzungsproducten gar nicht nachweisen. Seine Zusammensetzung fand Schunck ausdrückbar durch $C_{20}H_9NO_6$. — *Indifuscin* ist dem Indihumin sehr ähnlich, unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in einer Mischung von Alkohol und Ammoniak. Die Zusammensetzung der als Indifuscin bezeichneten Substanz fand Schunck ziemlich wechselnd, und er ist geneigt anzunehmen, aufser Indifuscin, dem er die Formel $C_{24}H_{10}NO_9$ beilegt, gebe es, ersteres begleitend, noch eine als *Indifuscon* zu bezeichnende (C_2O_4 weniger enthaltende) Substanz $C_{22}H_{10}NO_5$. — *Indiretin* wird bei dem Verdampfen der alkoholischen Lösung als ein dunkelbraunes glänzendes, nur Indigo.

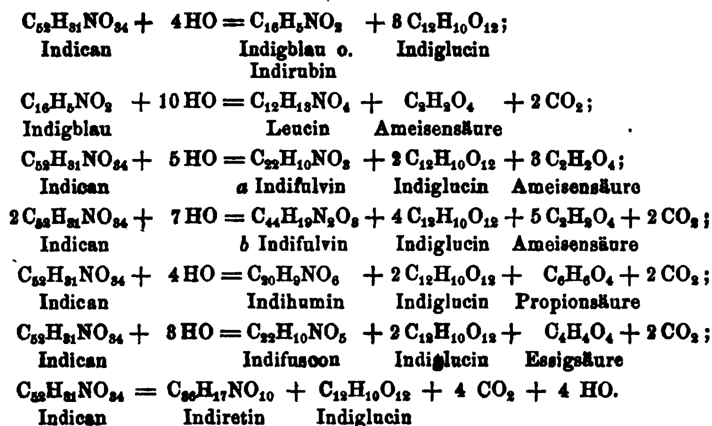
Indigo. in dünnen Schichten durchscheinendes Harz erhalten, löst sich leicht in alkalischen Flüssigkeiten; es ergab jetzt (bei 100⁰ getrocknet) die Zusammensetzung $C_{36}H_{17}NO_{10}$ (früher $C_{36}H_{20}NO_{13}$).

Zur Erkennung derjenigen bei Einwirkung von Säuren auf Indican sich bildenden Substanzen, welche löslich in Wasser sind, verfuhr Schunck in folgender Weise. Er liefs Schwefelsäure auf Indican einwirken, trennte die sich ausscheidenden Substanzen von der Flüssigkeit, entfernte aus letzterer die Schwefelsäure mittelst kohlens. Bleioxyds, dann das Blei mittelst Schwefelwasserstoff, dampfte das Filtrat bei niedriger Temperatur in einem raschen Luftstrom ein, löste den rückständigen hellbraunen Syrup in Alkohol und versetzte diese Lösung mit dem zweifachen Volum Aether. Es schied sich hier ein Syrup und nach einiger Zeit eine krystallinische Substanz aus, die als *Leucin* erkannt wurde. — Der braune Syrup bestand gröfstentheils aus der als eine Zuckerart bezeichneten Substanz, die Schunck schon früher als Zersetzungsproduct des Indicans erkannte und die er jetzt als *Indiglucin* benennt. Der Syrup wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit essigs. Bleioxyd versetzt, die von entstehender Trübung abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt; der entstehende Niederschlag, eine Verbindung von Indiglucin mit Bleioxyd, ergab wiederum (im leeren Raum getrocknet) die Zusammensetzung $C_{12}H_{9}O_{11}$, 4 PbO. Das aus der Bleiverbindung abgeschiedene Indiglucin, für welches Schunck die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{12}$ annimmt, zeigte die schon früher angegebenen Eigenschaften; es ist nicht eigentlich gährungsfähig, aber seine wässerige Lösung wird bei längerem Zusammenstehen mit Hefe in der Wärme sauer.

Bei der Einwirkung von Säuren auf Indican treten ferner noch, als flüchtige Producte, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und vielleicht etwas Propionsäure auf.

Schunck giebt zur Erklärung, wie die verschiedenen

als Producte der Einwirkung von Säuren auf Indican von ihm unterschiedenen Substanzen entstehen, die Gleichungen : Indigo.



$$\underset{\text{Indican}}{C_{52}H_{31}NO_{34}} + 4\,HO = \underset{\text{Indigblau o. Indirubin}}{C_{16}H_5NO_2} + 8\,\underset{\text{Indiglucin}}{C_{12}H_{10}O_{12}};$$

$$\underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_5NO_2} + 10\,HO = \underset{\text{Leucin}}{C_{12}H_{13}NO_4} + \underset{\text{Ameisensäure}}{C_2H_2O_4} + 2\,CO_2;$$

$$\underset{\text{Indican}}{C_{52}H_{31}NO_{34}} + 5\,HO = \underset{a\ \text{Indifulvin}}{C_{22}H_{10}NO_8} + 2\,\underset{\text{Indiglucin}}{C_{12}H_{10}O_{12}} + 3\,\underset{\text{Ameisensäure}}{C_2H_2O_4};$$

$$2\,\underset{\text{Indican}}{C_{52}H_{31}NO_{34}} + 7\,HO = \underset{b\ \text{Indifulvin}}{C_{44}H_{19}N_2O_8} + 4\,\underset{\text{Indiglucin}}{C_{12}H_{10}O_{12}} + 5\,\underset{\text{Ameisensäure}}{C_2H_2O_4} + 2\,CO_2;$$

$$\underset{\text{Indican}}{C_{52}H_{31}NO_{34}} + 4\,HO = \underset{\text{Indihumin}}{C_{20}H_9NO_6} + 2\,\underset{\text{Indiglucin}}{C_{12}H_{10}O_{12}} + \underset{\text{Propionsäure}}{C_6H_6O_4} + 2\,CO_2;$$

$$\underset{\text{Indican}}{C_{52}H_{31}NO_{34}} + 8\,HO = \underset{\text{Indifuscin}}{C_{22}H_{10}NO_5} + 2\,\underset{\text{Indiglucin}}{C_{12}H_{10}O_{12}} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_4H_4O_4} + 2\,CO_2;$$

$$\underset{\text{Indican}}{C_{52}H_{31}NO_{34}} = \underset{\text{Indiretin}}{C_{36}H_{17}NO_{10}} + \underset{\text{Indiglucin}}{C_{12}H_{10}O_{12}} + 4\,CO_2 + 4\,HO.$$

Bei der Einwirkung von Alkalien wird das Indican zunächst zu einem Körper umgewandelt, welcher bei der Zersetzung durch Säuren nicht mehr Indigblau sondern Indirubin giebt. Doch ist die Darstellung dieses Körpers und die Leitung der Einwirkung der Alkalien, so dafs dieselbe nicht weiter vorschreite, schwierig. — Läfst man eine wässerige Lösung von Indican, die mit Barytwasser versetzt ist, stehen, bis die Einwirkung des letzteren sich vollendet hat, beseitigt den Barytgehalt der Flüssigkeit mittelst Schwefelsäure, den Schwefelsäuregehalt des Filtrats mittelst kohlens. Bleioxyds, den Bleigehalt des Filtrats mittelst Schwefelwasserstoffs, läfst das Filtrat in einem raschen Luftstrom bei niedriger Temperatur eindampfen, behandelt den Rückstand mit Alkohol, vermischt die alkoholische Lösung mit Aether, beseitigt die syrupförmige (hauptsächlich aus Indiglucin bestehende) Ausscheidung und läfst die alkoholisch-ätherische Lösung freiwillig verdunsten, so hinterbleibt eine braune bitter schmeckende syrupartige, als *Indicanin* bezeichnete Substanz, die sich in Wasser, Alkohol und Aether löst, in alkoholischer Lösung mit essigs. Bleioxyd sofort, in wässeriger Lösung erst nach Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag

Indigo. giebt. Die Zusammensetzung des in der bei 100° getrockneten Bleioxydverbindung enthaltenen Indicanins drückt Schunck aus durch $C_{40}H_{23}NO_{24}$; er nimmt an, das Indicanin entstehe aus Indican, indem dieses 2 Aeq. Wasser aufnimmt und 1 Aeq. Indiglucin verliert.

Bei längerem Erhitzen des Indicans in wässeriger Lösung wird es ähnlich wie durch Alkalien zersetzt. — Bei dem Eindampfen einer wässerigen Lösung von Indican oder Indicanin unter Luftzutritt wird stets ein Theil zu einer sowohl in Aether als in Alkohol unlöslichen, braunen zähen Substanz. Die bei dem Eindunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich bildende derartige Substanz wird von Schunck als *Oxindicanin* bezeichnet und (nach dem Trocknen bei 100°) als $C_{40}H_{23}NO_{32}$ betrachtet; bei dem Erhitzen mit Säuren giebt dieselbe Indifuscin und Indiglucin. Die bei dem Eindampfen in der Hitze entstehende Substanz nennt er hingegen *Oxindicasin* und giebt ihr die Zusammensetzung $C_{28}H_{16}NO_{23}$.

Schönbein (1) hat Mittheilungen gemacht über die Entbläuung von schwefels. Indigolösung durch saure schwefligs. Salze. Mit schwefliger Säure übersättigte Lösungen der Alkalien oder Lösungen von Erden oder schweren Metalloxyden in überschüssiger wässeriger schwefliger Säure vernichten (am stärksten scheint schwefligs. Kupferoxyd zu wirken) die blaue Farbe der Indigolösung, so dafs die Flüssigkeit im durchgelassenen Lichte braungelb, im zurückgeworfenen kupferroth erscheint. Die blaue Färbung wird wieder hergestellt durch stärkere Säuren, durch Alkalien, durch Zusatz von viel Wasser, durch Weingeist oder Holzgeist, durch Bittermandelöl, durch kleine Mengen Chlor, Brom, Jod oder unterchlorigs. Salze, durch Schwefelwasserstoff, durch Frwärmen, und durch Abkühlen in einer

(1) Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel II, 15; J. pr. Chem. LXXV, 88; Pogg. Ann. CIV, 300; Chem. Centr. 1858, 915.

Kältemischung (durch beide letztere Mittel nicht, wenn die Entbläuung durch schwefligs. Kupferoxyd bewirkt war). Das Entfärbungsvermögen der sauren schwefligs. Salze für Indigolösung ist indessen viel schwächer, als das der aus wässeriger schwefliger Säure bei der Electrolyse am negativen Polende sich bildenden oder auch durch Einwirkung von Zink oder Eisenfeile entstehenden braungelben Flüssigkeit (1).

H. Ludwig und A. Kromayer (2) haben den Farbstoff der Wurzelrinde von *Lithospermum arvense* untersucht. Sie fanden für diesen rothen Farbstoff ähnliches Verhalten, wie es das Alkannaroth zeigt, gegen Wasser, Weingeist, Aether und Alkalien; nur wird das Lithospermroth von Aether mit blauer Farbe, das Alkannaroth mit dunkelrother gelöst. Farbstoff der Wurzelrinde von Lithospermum arvense.

Nach Phipson (3) ist im Bast und in den Gefäfsen der Markhülle der Faulbaumzweige derselbe gelbe Farbstoff enthalten, welchen Buchner aus der Wurzelrinde dieser Pflanze ausgezogen und als Rhamnoxanthin benannt hatte (4). Phipson bereitet das Rhamnoxanthin durch längeres Liegenlassen der Faulbaumzweige in Schwefelkohlenstoff, Verdunstenlassen der goldgelben Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, Behandeln des Rückstands mit kaltem Alkohol, wo eine braune fettartige Substanz ungelöst bleibt und der Farbstoff sich löst. Letzterer krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in kleinen glänzenden goldgelben Krystallen; er ist sublimirbar; er ist unlöslich in Wasser und in den meisten Säuren und Salzen, löslich in Alkalien zu purpurrother Flüssigkeit, löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure Farbstoff in Rhamnus frangula.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 312 f. — (2) Arch. Pharm. [2] XCVI, 278; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 87; Rép. chim. appliquée I, 211. — (3) Compt. rend. XLVII, 153; Instit. 1858, 255; Dingl. pol. J. CL, 485. — (4) Jahresber. f. 1858, 536; vgl. Jahresber. f. 1857, 523.

wird das Rhamnoxanthin zu einer grünen Substanz. Es kann mit unlöslichen Basen rothe, braune oder gelbe Lackfarben bilden.

Farbstoff der Beeren von Rhamnus tinctoria.

Die s. g. Gelbbeeren, von *Rhamnus tinctoria*, hatte früher Kane (1) untersucht und den in unreifen Beeren enthaltenen gelben Farbstoff als Chrysorhamnin, den in reifen Beeren enthaltenen als Xanthorhamnin unterschieden und beschrieben. J. Gellatly (2) fand jetzt bei einer Untersuchung der Gelbbeeren, daſs Aether denselben nur etwas grünes Harz und kein Chrysorhamnin entzog, welches Kane auf diesem Weg erhalten hatte. Alkohol entzog ihnen eine beträchtliche Menge einer gelben Substanz, die leicht in feinen Krystallen erhalten werden konnte, und von welcher Gellatly glaubt, daſs sie Kane's Xanthorhamnin (welches von Diesem nur als ein brauner Extract erhalten wurde) in reinerem Zustande sei. Diese Substanz bildet gelbe seideglänzende, fast geschmacklose Nadeln $C_{46}H_{28}O_{28} + 10HO$ (das Wasser entweicht bei 100°), löst sich leicht in Wasser (aus dieser Lösung konnten nicht wieder Krystalle erhalten werden), nicht in Aether, leicht in Alkohol (bei dem Erkalten einer heiſs gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sie sich als terpentinartige Masse aus, die später krystallinisch wird). Sie bildet mit den Lösungen von Zinn-, Blei-, Thonerdesalzen gelbe Lacke; eine durch Zusatz von Bleizuckerlösung zu einer alkoholischen Lösung des Farbstoffs, so daſs letzterer im Ueberschusse blieb, erhaltene Bleiverbindung (ein gelber, etwas körniger Niederschlag) ergab die Zusammensetzung $C_{46}H_{28}O_{28}, 2PbO$. Bei dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt dieser Farbstoff zu Traubenzucker und einer als gelber Niederschlag sich ausscheidenden, als *Rhamnetin* bezeichneten, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslichen Substanz

(1) Phil. Mag. [3] XXIII, 3; J. pr. Chem. XXIX, 481; Berzelius' Jahresber. XXIV, 505. — (2) Aus d. Edinb. New Phil. Journ. VII, 252 in Chem. Centr. 1858, 477.

$C_{22}H_{10}O_{10}$; Gellatly drückt diese Spaltung aus durch die Gleichung: $C_{46}H_{28}O_{28} + 6HO = C_{24}H_{24}O_{24} + C_{22}H_{10}O_{10}$.

Farbstoff der Früchte von Gardenia grandiflora.

Rochleder (1) hat die schon früher (2) angekündigten Resultate von L. Mayer's Untersuchung des Farbstoffs der s. g. chinesischen Gelbschoten ausführicher mitgetheilt. Zur Darstellung dieses Farbstoffs wurden die zu grobem Pulver zerstofsenen Früchte der *Gardenia grandiflora* mit Weingeist ausgekocht, aus dem colirten und filtrirten Decoct der Weingeist abdestillirt, die wässerige Flüssigkeit des Rückstands von einer ausgeschiedenen dunkelgrünen Substanz (einer flüssigen fetten Säure und einem krystallinischen Körper) getrennt, mit viel Wasser verdünnt und mit Thonerdehydrat gemischt, nach mehrtägigem Stehen die Flüssigkeit von der Thonerde und den entstandenen Thonerdeverbindungen abfiltrirt, das Filtrat mit wässerigem basisch-essigs. Bleioxyd gefällt, der orangefarbene Niederschlag rasch abfiltrirt, ausgewaschen und in Wasser zertheilt mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt, das Schwefelblei sammt dem fest anhängenden Farbstoff mit Wasser ausgewaschen, dann der Farbstoff in siedendem Alkohol gelöst und diese Lösung im leeren Raum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht; der amorphe Rückstand wurde zur Befreiung von etwas Schwefel in möglichst wenig Wasser gelöst und die filtrirte Lösung wieder im leeren Raum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der so erhaltene Farbstoff ist nach Rochleder identisch mit dem von Quadrat (3) (nicht ganz rein) aus Safran dargestellten, und er bezeichnet beide als *Crocin*; die für das letztere gefundene Zusammensetzung drückt er aus durch die Formel $C_{58}H_{42}O_{30} + \frac{1}{2}HO$. Das Crocin ist zerrieben ein lebhaft rothes Pulver, leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Die Lösungen besitzen die Farbe einer Chrom-

(1) Wien. Acad. Ber. XXIX, 8; J. pr. Chem. LXXIV, 1; Chem. Centr. 1858, 465. — (2) Jahresber. f. 1857, 490. — (3) Jahresber. f. 1851, 532.

Farbstoff der Früchte von Gardenia grandiflora.

säurelösung; Bleisalze fällen daraus einen orangefarbenen Niederschlag; die concentrirte wässerige Lösung wird auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure anfangs indigblau, später violett. In verdünnter wässeriger Lösung wird das Crocin durch Salzsäure oder Schwefelsäure beim Erwärmen zersetzt; *Crocetin* scheidet sich aus, während die von einer kleinen Menge gelöst bleibenden Crocetins gelb gefärbte Flüssigkeit einen süfsen krystallisirbaren farblosen Zucker enthält. Das Crocetin ist ein dunkelrothes, amorphes, in Wasser wenig, in Alkohol leicht, auch in Aether etwas lösliches Pulver; es zeigt bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure dieselbe blaue Färbung wie das Crocin; seine Lösungen werden durch Bleisalze citrongelb gefällt; es ist ein ächter Farbstoff (mit Zinnsalz gebeizte Zeuge werden davon beim Kochen schmutzig-grünlichgelb gefärbt, nehmen aber mit ammoniakhaltigem Wasser behandelt eine sehr beständige glänzend-goldgelbe Farbe an). Die Zusammensetzung des reinen Crocetins ist $C_{34}H_{23}O_{11}$; um es rein zu erhalten, mufs man die Spaltung des Crocins in einer Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre vor sich gehen lassen, da das Crocin und noch schneller das Crocetin in erwärmten Lösungen Sauerstoff aufnehmen. Die Spaltung des Crocins durch Säuren drückt Rochleder aus durch die Gleichung: $C_{58}H_{43}O_{31} + 4\,HO = C_{34}H_{23}O_{11} + 2\,C_{12}H_{12}O_{12}$; von dem hierbei auftretenden Zucker schliefst er, dafs er gerade halb so viel Kupferoxyd reducire, als der Traubenzucker.

Farbstoff des rothen Weins.

Glénard (1) giebt zur Isolirung des im rothen Wein enthaltenen Farbstoffs folgendes Verfahren an. Man versetzt den Wein mit basisch-essigs. Bleioxyd, wascht den dabei gebildeten blauen Niederschlag mit Wasser und

(1) Compt. rend. XLVII, 268; Instit. 1858, 281; J. pr. Chem. LXXV, 317; Dingl. pol. J. CL, 285. Ausführlich Ann. ch. phys. [3] LIV, 366; hieraus im Ausz. J. pharm. [3] XXXV, 111.

Farbstoff des rothen Weins.

trocknet ihn bei 100 bis 110⁰, behandelt ihn fein gepulvert in einem Verdrängungsapparat mit wasserfreiem Aether, in welchen vorher Chlorwasserstoffgas geleitet war (dabei färbt sich der Niederschlag roth; es wurde nur so viel angesäuerter Aether angewendet, dafs die darin enthaltene Salzsäure das Bleioxyd im Niederschlag sättigen konnte), und dann mit reinem Aether (der Aether nimmt dabei Weinsäure, Gerbsäure, eine krystallisirbare, schmelzbare und ohne Zersetzung sich verflüchtigende Säure (1), eine braune fettartige Substanz und eine wachsartige Substanz auf), trocknet den mit Aether ausgewaschenen Niederschlag an der Luft zur Verjagung des Aethers, digerirt ihn dann mit rectificirtem Weingeist, concentrirt die alkoholische Lösung durch Abdestilliren des Weingeistes und versetzt die rückständige Flüssigkeit nach dem Erkalten mit dem 4- bis 5fachen Volum Wasser, wo sich der Farbstoff des Weins in Form rother Flocken ausscheidet. Dieser Farbstoff, welchen Glénard als *Oenolin* bezeichnet, ist nach dem Abfiltriren und Auswaschen im feuchten Zustand braunroth, in Masse getrocknet fast schwarz, gepulvert violett- bis braunroth; er ist fast unlöslich in Wasser, löslicher wenn dasselbe Pflanzensäuren enthält, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Der bei 120⁰ getrocknete Farbstoff hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_{10}$; er verbindet sich mit Basen, namentlich mit Bleioxyd zu einer Verbindung $C_{20}H_9O_9$, PbO. Bezüglich der speciellen Angaben über das chemische Verhalten des Oenolins verweisen wir auf die ausführlichere Abhandlung.

Farbstoff aus Paulownia imperialis.

Ueber einen von Belhomme aus den Kapseln von *Paulownia imperialis* dargestellten Farbstoff (2) ist Nichts Genaueres bekannt geworden.

(1) Barreswil's Vermuthung (Rép. chim. appliquée I, 82), dafs diese Säure Bernsteinsäure sei, wird von Glénard (daselbst, 72) widersprochen. — (2) Compt. rend. XLVII, 214.

Hämatoxylin.

O. L. Erdmann (1) theilte die Resultate einiger von O. Hesse über das Hämatoxylin angestellter Versuche mit. — Das Hämatoxylin wurde nach dem von Erdmann beschriebenen Verfahren (2) mittelst wasserhaltigen Aethers ausgezogen; wasserfreier Aether eignet sich dazu weniger. Das gewöhnlich schmutzig-gelb gefärbte Hämatoxylin läfst sich durch Umkrystallisiren aus Wasser, dem etwas saures schwefligs. Ammoniak oder Natron zugesetzt ist, in farblosen Krystallen erhalten. Die Krystalle des Hämatoxylins sind, wie Erdmann bereits angegeben, zweierlei Art, bald mehr, bald weniger Wasser enthaltend; die Bedingungen zur Bildung der letzteren sind noch nicht festgestellt. Für die ersteren Krystalle fand sich die von Gerhardt vorgeschlagene Formel $C_{32}H_{14}O_{12} + 6HO$ bestätigt. Bei längerem Stehen einer bei gewöhnlicher Temperatur übersättigten Lösung bilden sich gröfsere Krystalle mit glatten, bisweilen gekrümmten Flächen, die Naumann vorläufig als hemiëdrisch-rhombische Krystalle, $0P . \frac{P}{2} . m\bar{P}\infty$, deutet und welche die Zusammensetzung $C_{32}H_{14}O_{12} + 2HO$ ergaben; körnige Krystalle von derselben Zusammensetzung bildeten sich bei dem Eingiefsen einer bei Kochhitze übersättigten Lösung in ein kaltes, etwas saures schwefligs. Ammoniak enthaltendes Gefäfs. Versuche, das Hämatoxylin zu spalten, gaben kein Resultat. Kali, kohlens. Natron, Hefe, Emulsin, längeres Kochen mit Salzsäure bewirken wohl Färbung aber keine wesentliche Zersetzung des Hämatoxylins. Das Hämatoxylin reducirt Kupferoxyd in weinsäurehaltiger alkalischer Lösung; es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Es löst sich in gesättigter Boraxlösung leichter als in Wasser, zu einer neutral oder

(1) J. pr. Chem. LXXV, 218; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 278; Rép. chim. pure I, 191. — (2) J. pr. Chem. XXVI, 193; Berzelius' Jahresber. XXIII, 479.

schwach sauer reagirenden, bläuliche Fluorescenz zeigenden Flüssigkeit, aus welcher der Borax nicht durch Alkohol gefällt wird; diese Flüssigkeit wird auf Zusatz von Salzsäure, Essigsäure oder Schwefelsäure zu einer dichten Krystallmasse, in welcher sich bald körnige Krystalle $C_{32}H_{14}O_{12} + 2HO$ ausbilden; auf Zusatz von Chlornatriumlösung (auch der Lösungen von Chlorkalium, Chlorammonium, Ferrocyankalium, saurem schwefligs. Ammoniak) scheidet sich hingegen Hämatoxylin als weifse amorphe Masse ab. Unterschwefligs. Natron löst in der Wärme viel Hämatoxylin zu purpurfarbiger Flüssigkeit, die beim Erkalten amorphes Hämatoxylin ausscheidet. Das Hämatoxylin löst sich ziemlich schwer in Chlornatriumlösung, leichter in gesättigter Chlorbaryumlösung (diese Lösung gab zuerst Hämatoxylinkrystalle mit 6HO, die sich allmälig in solche mit 2HO umwandelten), sehr reichlich in der Lösung von gewöhnlichem phosphors. Natron zu einer Flüssigkeit, die sich der Lösung in Boraxlösung ähnlich verhält aber noch basisch reagirt. — Weitere Untersuchungen Hesse's über das Hämatoxylin sind im nächsten Berichte zu besprechen. Hämatoxylin.

Farbstoff im s. g. Amarantholz u. a.

Nach Arnaudon (1) ist das s. g. Amarantholz — worunter verschiedene in der Kunsttischlerei verwendete, meistens aus Südamerika oder von den Antillen stammende, mehr oder weniger purpurroth oder violett gefärbte Holzarten verstanden sind — zu den s. g. Farbhölzern zu rechnen. Dieses Holz, welches unter dem Einflufs von Licht diese Färbung annimmt (Feuchtigkeit begünstigt das Auftreten derselben; Einwirkung des Sauerstoffs bei Lichtabschlufs ruft dieselbe nicht hervor; auch bei dem Erwärmen auf 140 bis 150° färbt sich das Holz plötzlich purpurfarbig) enthält nach Arnaudon im frischen Zustande eine

(1) Compt. rend. XLVII, 82; Instit. 1858, 281; ausführlicher Cimento VIII, 251.

ungefärbte Substanz, welche unter Einflufs von Licht und Wärme zu einem rothen Farbstoff werden kann; diese Umwandlung beruhe eher auf einer Molecularumlagerung als auf einem Oxydationsprocefs. — Arnaudon untersuchte ferner (1) das s. g. violette Palisanderholz von Madagascar, und fand, dafs der darin enthaltene rothe Farbstoff gegen Luft und Lösungsmittel sich dem Farbstoff des Sandelholzes ähnlich verhält, letzterer Farbstoff aber mehr orangefarbig aussieht und der Einwirkung der Alkalien gröfseren Widerstand bietet (der Farbstoff des violetten Palisanderholzes wird durch Alkalien sofort in Grün, dann in Olivengrün, dann in Braun übergeführt).

Grüner Farbstoff in abgestorbenem Holz.

In Wäldern wird manchmal abgestorbenes Holz gefunden, welches intensiv grün gefärbt ist. L. Bley d. j. (2) untersuchte den in solchem Holz (Buchenholz) enthaltenen Farbstoff. Derselbe war nicht mittelst Alkohol oder Aether, wohl aber mittelst Alkalien ausziehbar; aus den tiefgrün gefärbten alkalischen Auszügen fällten Säuren grüne Flocken. Der aus dem ammoniakalischen Auszug mittelst Salzsäure abgeschiedene Farbstoff war dunkel-olivengrün, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; er ging mit Ammoniak eine Verbindung ein, welche auch nach dem Austrocknen noch ammoniakhaltig und in Wasser löslich war; eine Lösung dieser Verbindung gab mit einfach-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag, welcher (bei 110° getrocknet) einmal die Zusammensetzung 2 PbO, $C_{30}H_{26}O_{34}$, von einer anderen Darstellung aber die Zusammensetzung 10 PbO, 3 $C_{30}H_{10}O_{18}$ ergab. Bley bezeichnet diesen Farbstoff als *Xylochlorsäure*.

Ueber Farbstoffe vgl. auch den Bericht über Pflanzenchemie und über technische Chemie (Färberei).

---

(1) Cimento VIII, 278. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 286; Arch. Pharm. [2] XCIV, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 426.

Nach A. Vogel d. j. (1) wird Fliefspapier, 2 Monate lang in wässeriges basisch-essigs. Bleioxyd eingetaucht, zu einer aufgequollenen Masse, welche nach vollständigem Auswaschen mit Wasser einen der Formel $2 C_{24}H_{21}O_{21}$, 3 PbO entsprechenden Bleioxydgehalt ergab. Das Aufquellen des Papiers zeigt sich auch schon bei kürzerer Einwirkung des basisch-essigs. Bleioxyds, und es beruhe hierauf, dafs sich eine concentrirtere Lösung dieses Salzes nicht durch Papier filtriren läfst. Cellulose.

Die mit der Cellulose gleiche Zusammensetzung zeigende Substanz, welche als Bestandtheil gewisser niederer Thiere vorkommt (2), benennt Berthelot (3), da dieselbe nach dem physikalischen wie nach dem chemischen Verhalten von der Cellulose verschieden sei, als *Tunicin*. Aus dem Mantel von Ascidien (*Cynthia papillata*, Sav.) dargestelltes, durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure und dann mit Kalilauge gereinigtes Tunicin ergab die Zusammensetzung der Cellulose, zeigte aber viel gröfseren Widerstand gegen die Einwirkung chemischer Agentien; bei mehrwöchentlichem Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wurde es nicht verändert, im trockenen Zustand in der Kälte durch Fluorborongas nicht verkohlt. Die Umwandlung des Tunicins in Zucker gelang durch Zertheilen desselben in kalter concentrirter Schwefelsäure, wo allmälig Lösung ohne Färbung eintritt, Eintropfen der Flüssigkeit in das 100fache Gewicht siedenden Wassers, 1stündiges Kochen der Flüssigkeit, Sättigen mit Kreide, vorsichtiges Eindampfen des Filtrats u. s. w.; es wird so eine syrupartige Flüssigkeit erhalten, die ein Gemenge einer Zuckerart mit einer nicht weiter bestimmten Substanz ist, Kupferoxyd in weinsäurehaltiger alkalischer Lösung leicht reducirt, durch kochende Kalilösung gebräunt wird, in

(1) Aus d. Berichten der Münchener Academie in Instit. 1858, 151. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 595. — (3) Compt. rend. XLVII, 227; J. pr. Chem. LXXVI, 371; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 675. Ausführlich Ann. ch. phys. [3] LVI, 149.

Wasser zertheilt und mit Bierhefe versetzt unter Bildung von Kohlensäure und von Alkohol gährt. Auch das Chitin (es war aus Hummer-, Seekrebs- und Cantharidenschalen dargestellt; es ergab nach möglichster Reinigung noch 5 bis 7 pC. Stickstoff) wird auf dieselbe Weise in eine sich ähnlich verhaltende Zuckerart umgewandelt.

Stärkmehl. Auf eine Abhandlung Trécul's (1) über die verschiedenen Zustände der stärkmehlartigen Substanz, worin dieser Botaniker nachzuweisen sucht, dafs Stärkmehl, Amyloïd und Cellulose nur Modificationen einer und derselben Substanz seien, sofern zwischen ihnen unmerkliche Uebergänge stattfinden, müssen wir uns begnügen hinzuweisen.

Gummi. Hekmeijer (2) fand bei einer Wiederholung der von Neubauer (3) bezüglich des arabischen Gummi's veröffentlichten Untersuchungen die von Diesem angegebenen Resultate bestätigt, namentlich, dafs das Arabin als eine Säure zu betrachten ist, wefshalb er es als Arabinsäure bezeichnet. Ein Kalksalz derselben, bereitet durch Vermischen einer klaren wässerigen Lösung von Arabinsäure mit einem Ueberschufs einer ammoniakalischen Lösung von Chlorcalcium, Fällen der Flüssigkeit mittelst Alkohol, Abfiltriren des Niederschlags bei Abschlufs von Kohlensäure und Trocknen bei 100°, ergab die Zusammensetzung CaO, $C_{12}H_{10}O_{10} + 2 C_{12}H_{11}O_{11}$. Ein Kupfersalz, dargestellt durch Mischung einer wässerigen Lösung von Arabinsäure mit einer concentrirten Lösung von einfach-essigs. Kupferoxyd und Zusatz von Alkohol, ergab die Zusammensetzung CuO, $C_{12}H_{10}O_{10} + C_{12}H_{11}O_{11}$. — Hekmeijer untersuchte auch noch einige Gummiharze. In dem Myrrhen-Gummiharz fand er ein in Wasser lösliches Gummi, ein durch einfach-essigs. Bleioxyd und ein durch basisch-essigs. Bleioxyd fällbares. In dem Olibanum-Gummiharz fand er

(1) Compt. rend. XLVII, 685; Instit. 1858, 358. — (2) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, II. deel, 2. stuk, Onderz. 167. — (3) Jahresber f. 1854, 624; f. 1857, 495.

nur Eine, mit dem arabischen Gummi übereinstimmende Gummiart.

Maumené (1) und Béchamp (2) hatten früher angegeben, das Vermögen der Lösungen von Rohrzucker in Wasser, die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts zu drehen, nehme schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Folge einer Umwandlung des Zuckers, allmälig ab. Béchamp (3) modificirt jetzt seine Ansicht über die Einwirkung kalten Wassers auf den Rohrzucker dahin : Kaltes Wasser lasse den Rohrzucker keineswegs in linksdrehenden Zucker übergehen; finde eine solche Umwandlung statt, so sei sie die Folge einer wahren Gährung. Bezüglich der Einwirkung von Salzlösungen auf Rohrzucker fand er im Allgemeinen : die Einwirkung von Salzlösungen ist veränderlich; die neutral oder sauer réagirenden normalen Salze, welche die Umwandlung des Zuckers in der Kälte verhindern, sind im Allgemeinen solche, die man als fäulnifswidrige betrachtet; wenn auch ein Salz ein saures, selbst ein zweifach-saures ist, kann es doch unfähig sein, die Umwandlung des Zuckers zu bewirken; in gewissen Fällen scheint eine untere Temperaturgrenze dafür da zu sein, dafs die Umwandlung vor sich gehe. Wir müssen bezüglich der Versuchsreihen, aus welchen Béchamp diese Resultate ableitet, auf die Abhandlung verweisen, und heben nur noch hervor, dafs er jetzt bestimmt der Ansicht ist, dafs der Rohrzucker in wässeriger Lösung in der Kälte nur dann Umwandlung zeigt, wenn Schimmelbildung eintritt, sofern diese vegetabilischen Gebilde wie Fermente wirken. Nach seinen Versuchen tritt Schimmelbildung nicht ein, wenn die Luft keinen Zutritt zu der Zuckerlösung hat; Zusatz von Kreosot verhindert auch bei Luftzutritt die Rohrzucker.

(1) Jahresber. f. 1854, 618. — (2) Jahresber. f. 1855, 670. — (3) Compt. rend. XLVI, 44; Instit. 1858, 12; J. pr. Chem. LXXIV, 495; aus d. Polytechn. Centralbl. 1858, 595 in Dingl. pol. J. CXLIX, 207; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] LIV, 28.

Schimmelbildung und die Abnahme des Rotationsvermögens der Zuckerlösung.

Peligot (1) hat seine Untersuchungen über die Verbindungen des Zuckers mit Kalk, deren Resultate nach einer vorgängigen Mittheilung schon im Jahresber. f. 1851, 549 besprochen wurden, jetzt ausführlicher veröffentlicht.

Gährung des Zuckers.

Pasteur hat seine Untersuchungen über die Gährung des Zuckers (2) fortgesetzt und vorläufig in einzelnen Mittheilungen die Resultate, zu denen er gekommen, veröffentlicht. Nach einer ersten Mittheilung (3) wird bei der geistigen Gährung stets ein Theil des Zuckers zu Bernsteinsäure, deren Menge mindestens $^1/_2$ pC. von dem Gewichte des vergohrenen Zuckers beträgt. Die so gebildete Bernsteinsäure läfst sich in der Art krystallisirt erhalten, dafs man die eingedampfte gegohrene Flüssigkeit neutralisirt und mit einem Silbersalze fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit verdunsten läfst; oder einfacher in der Art, dafs man die Bernsteinsäure aus der eingedampften Flüssigkeit mittelst Aether auszieht (ist sehr viel Milchsäure vorhanden, so dafs die Krystallisation der Bernsteinsäure verhindert wird, sättigt Pasteur beide Säuren mit Kalk und trennt mittelst schwachen Weingeistes das unlösliche bernsteins. Salz vom löslichen milchs.). Auch in Wein wurde Bernsteinsäure gefunden. — Nach einer zweiten Mittheilung (4) findet sich unter den Producten der geistigen Gährung des Zuckers stets auch Glycerin, dessen Menge etwa 3 pC. von dem Gewicht des vergohrenen Zuckers betragen möge; in allen gegohrenen Flüssigkeiten, namentlich in dem Wein, sei Glycerin enthalten. — Nach einer dritten Mittheilung (5)

(1) Ann. ch. phys. [3] LIV, 377. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 508 ff. — (3) Compt. rend. XLVI, 179; Instit. 1858, 25; J. pr. Chem. LXXIII, 456; Ann. Ch. Pharm. CV, 264. — (4) Compt. rend. XLVI, 857; J. pr. Chem. LXXIII, 506; Ann. Ch. Pharm. CVI, 338. — (5) Compt. rend. XLVII, 224; J. pr. Chem. LXXIV, 512; Dingl. pol. J. CXLIX, 376; Chem. Centr. 1858, 685.

bildet sich bei der geistigen Gährung keine Milchsäure, sondern wenn letztere dabei auftreten sollte, so wäre dies in Folge gleichzeitig, und unabhängig von der geistigen Gährung, stattfindender Milchsäuregährung (1); Bernsteinsäure sei aber, wie auch das Glycerin, ein constantes und normales Product der geistigen Gährung. — In einer vierten Mittheilung (2) endlich zeigt er folgende Resultate seiner Untersuchungen an. Bei der geistigen Gährung bildet sich kein Ammoniak; im Gegentheil verschwinden in der gährenden Flüssigkeit zufällig enthaltene oder ihr absichtlich zugesetzte kleine Mengen Ammoniak während der Gährung. Setzt man zu einer reinen Zuckerlösung ein Ammoniaksalz und die unorganischen Bestandtheile der Hefe, und dann ein Minimum frischer Hefekügelchen, so wachsen diese unter Assimilirung jener zugesetzten Substanzen und bringen den Zucker in Gährung; sie vermehren sich aber nicht, wenn man, unter sonst gleichen Umständen, den einen jener Zusätze oder beide wegläfst. Gährung des Zuckers.

Darüber, wie wohl bei den Gährungen des Zuckers aus ihm verschiedene Alkohole, Säuren und Glyceride entstehen mögen, hat C. Bödeker (3) Betrachtungen mitgetheilt; H. Schwarz (4) darüber, dafs Amylalkohol sich wesentlich bei übertrieben rascher Gährung von Traubenzucker bilde.

In der s. g. *Trehala* — aus der Türkei (wahrscheinlich aus Syrien) stammenden rundlichen, etwa olivengrofsen hohlen Concretionen — erkannte Guibourt (5) das Product eines von ihm als *Larinus nidificans* benannten Insectes, welches die Zweige einer Echinops-Art verzehrt, um sich von dem darin enthaltenen Zucker, Gummi und Stärkmehl zu nähren, diese Substanzen aber zum gröfseren Trehalose.

(1) Pasteur's Ansichten über diese vgl. im Jahresber. f. 1857, 510. — (2) Compt. rend. XLVII, 1011; Instit. 1858, 427; J. pr. Chem. LXXVI, 369; Chem. Centr. 1859, 175. — (3) Ann. Ch. Pharm. CVI, 172. — (4) Dingl. pol. J. CXLIX, 377. — (5) J. pharm. [3] XXXIV, 81; im Ausz. Compt. rend. XLVI, 1218; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 117.

Trehalose. Theile wieder von sich giebt um sich jene Hülle zu construiren. Guibourt fand in solcher Trehala 66,54 pC. Stärkmehl, 4,66 wenig lösliches Gummi, 28,80 pC. Zucker und Bitterstoff, abgesehen von 4,6 pC. Asche. — Die in der Trehala enthaltene Zuckerart wurde von Berthelot (1) genauer untersucht und als *Trehalose* bezeichnet. Dieselbe wird aus der Trehala mittelst siedenden Alkohols ausgezogen, krystallisirt aus dieser zu Syrupconsistenz gebrachten Lösung oft erst nach längerem Stehen, läfst sich durch Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle reinigen. Sie bildet gerade-rhombische Krystalle, ist bei 140° getrocknet (wobei Krystallwasser entweicht) $C_{12}H_{11}O_{11}$, schmeckt weniger süfs als Rohrzucker, ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Alkohol. Das Rotationsvermögen ist fast 3 mal gröfser als das des Rohrzuckers und ändert sich bei 24stündigem Stehen der Lösung nicht. Sie schmilzt bei etwa 120° zu farbloser, zu einer dem Gerstenzucker ähnlichen Masse erstarrender Flüssigkeit, verändert sich auch bei 180° noch nicht we-

(1) Compt. rend. XLVI, 1276; Instit. 1858, 218; J. pr. Chem. LXXIV, 491; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 118; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] LV, 272. Mit dem Rohrzucker identisch ist nach Berthelot die in dem Palmzucker von Java (von *Saguerus Rumphii*), in dem Sorghozucker und in dem Ahornzucker enthaltene Zuckerart, und auch aus den Früchten des Johannisbrodbaums stellte er eine nach dem Rotationsvermögen und den Reactionen mit dem Rohrzucker identische krystallisirbare Zuckerart dar. Ueber den Zuckergehalt im *Sorghum saccharatum* (vgl. Jahresber. f. 1857, 497) haben C. T. Jackson (Compt. rend. XLVI, 55; Instit. 1858, 12; J. pr. Chem. LXXIV, 444) und Leplay (Compt. rend. XLVI, 444; J. pharm. [3] XXXIII, 336; Dingl. pol. J. CXLVIII, 224; Chem. Centr. 1858, 851), Letzterer auch über die Fabrikation des Zuckers aus dem Sorgho, Mittheilungen gemacht; nach beiden enthält der Saft der Pflanze in der ersten Vegetationszeit nur Glucose, zur Zeit der Reife Rohrzucker. Ueber den Ahornzucker der vereinigten Staaten vgl. eine Notiz von J. B. Arcquin (Avequin?) in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 90, aus Procter's Amer. Journ. of Pharm., Jan. 1858, XXX, 72.

sentlich, wird aber über 200° unter Verlust von Wasser, Entwickelung eines Gases und Ausstofsung des Geruchs nach gebranntem Zucker zu einer unlöslichen schwarzen Masse. Bei Einwirkung von Bierhefe gährt sie nur äufserst langsam und unvollständig. Durch Kali und Baryt wird sie bei 100° nicht verändert; durch ammoniakalisches essigs. Bleioxyd wird sie gefällt; Kupferoxyd in weinsäurehaltiger alkalischer Lösung wird durch sie nicht bemerkbar reducirt. Mit rauchender Salzsäure auf 100° erhitzt wird sie geschwärzt und allmälig zersetzt, durch concentrirte Schwefelsäure bei dieser Temperatur rasch verkohlt; durch Salpetersäure wird sie zu Oxalsäure, ohne Beimischung von Schleimsäure, umgewandelt. Mit Stearinsäure, Benzoësäure u. a. bildet sie bei 180° eine kleine Menge neutraler, den Fetten analoger Verbindungen (vgl. S. 418). Durch verdünnte Schwefelsäure wird sie bei 100° nur langsam zu einer nicht krystallisirbaren Zuckerart umgewandelt, welche Kupferoxyd in weinsäurehaltiger alkalischer Lösung reducirt, durch Alkalien bei 100° zerstört wird, mit Bierhefe leicht und vollständig unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure gährt. — Später (1) hat Berthelot die Zusammensetzung der krystallisirten Trehalose genauer zu $C_{12}H_{13}O_{13} = C_{12}H_{11}O_{11} + 2HO$ angegeben; das Wasser entweicht bei 25 bis 30° theilweise, bei 97 bis 100° vollständig; je nachdem die Trehalose rasch erhitzt oder bei langsamerem Erhitzen vorgängig entwässert wird, schmilzt sie schon bei 100° oder ist sie noch bei 180° ungeschmolzen. Die Krystallform der Trehalose ist die der Mycose (2); Berthelot fand $\infty P : \infty P = 111^{\circ}15'$ bis $111^{\circ}46'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 115^{\circ}41'$ bis $116^{\circ}11'$; auch die Zusammensetzung beider Substanzen ist dieselbe, und in den übrigen Eigenschaften wäre als wesentlich nur die Verschiedenheit, dafs der Trehalose nach Berthelot ein erheblich stärkeres Rotationsvermögen zukommt, als der Mycose nach Mitscherlich. Trehalose.

(1) Instit. 1858, 361; Ann. ch. phys. [3] LV, 280; Ann. Ch. Pharm. CIX, 34. — (2) Jahresber. f. 1857, 502.

Melezitose. Als *Melezitose* bezeichnet Berthelot (1) eine Zuckerart, welche in der auf jungen Trieben des Lerchenbaumes *(mélèze; Larix Europæa)* sich findenden s. g. Manna von Briançon enthalten ist. Wird letztere mit siedendem Alkohol behandelt und der Auszug zu Extractconsistenz eingedampft einige Wochen stehen gelassen, so krystallisirt die Melezitose; durch Abwaschen der Krystalle mit lauem Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wird sie gereinigt. Sie bildet sehr kleine, harte, glänzende Krystalle, deren Form der des Rohrzuckers ähnlich zu sein scheint; sie schmeckt viel weniger süfs als Rohrzucker. Sie ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem gewöhnlichem Weingeist; aus der concentrirten wässerigen Lösung scheidet sie sich auf Zusatz von wasserfreiem Alkohol langsam krystallinisch ab; die wässerige Lösung wird bei freiwilligem Verdunsten syrupartig und giebt erst nach längerer Zeit Krystalle. Bei 110° getrocknet hat die Melezitose die Zusammensetzung des Rohrzuckers $C_{12}H_{11}O_{11}$. Sie schmilzt unter 140° ohne bemerkliche chemische Veränderung zu einer klaren Flüssigkeit. Ihr chemisches Verhalten ist dem des Rohrzuckers ähnlich. Sie reducirt Kupferoxyd in weinsäurehaltiger alkalischer Lösung nicht bemerklich, wird bei 100° durch Alkalien nicht zersetzt, aber durch concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte verkohlt und durch siedende Salzsäure rasch gebräunt; durch Salpetersäure wird sie zu Oxalsäure, ohne dafs sich Schleimsäure bildet, umgewandelt; durch ammoniakalisches essigs. Bleioxyd wird sie gefällt. Durch Hefe wird sie nur langsam und unvollständig, manchmal gar nicht, in Gährung gebracht. Das Rotationsvermögen der Melezitose ist (in derselben Richtung) um

(1) Compt. rend. XLVII, 224; J. pr. Chem. LXXVI, 188; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 120; Chem. Centr. 1858, 678; ausführlich Ann. ch. phys. [3] LV, 282.

$^1/_4$ stärker als das des Rohrzuckers. Bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf die Melezitose bei 100° wird sie zu einer Zuckerart umgewandelt, welche, auch nach Gährungsfähigkeit und Rotationsvermögen, der Glucose sehr ähnlich oder mit ihr identisch ist. Melezitose.

Berthelot erörtert noch, dafs, wie sich dem Traubenzucker nach und nach andere ihm ähnlich verhaltende (direct gährungsfähige, bei Einwirkung von Alkalien sich verändernde, Kupferoxyd in weinsäurehaltiger alkalischer Lösung reducirende) Zuckerarten an die Seite stellten, so auch dem Rohrzucker ähnliche und mit ihm in Eine Categorie gehörende Zuckerarten (die schwieriger gähren, bei 100° durch Alkalien nicht verändert werden, Kupferoxyd in weinsäurehaltiger alkalischer Lösung nicht reduciren, bei 130° die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$ haben, durch Säuren zu Zuckerarten, die der ersten Categorie angehören, umgewandelt werden) existiren, und er betrachtet als solche namentlich die Melitose (1), die Trehalose oder Mycose, die Melezitose.

Vohl (2) hat weitere Beiträge zur Geschichte des Inosits, dessen Vorkommen in unreifen Bohnen er aufgefunden (3), mitgetheilt. Das spec. Gew. der Krystalle fand er = 1,1154 bei 5°. Eine bei 19° gesättigte wässerige Lösung hat das spec. Gew. 1,0548 und enthält in 100 Th. 14,3 Inosit. Bei dem freiwilligen Verdunsten einer wässerigen Lösung bei 9° bilden sich die schon früher beschriebenen Krystalle $C_{12}H_{12}O_{12} + 4HO$ (Krystalle mit anderem Wassergehalt liefsen sich nicht erhalten); bei dem Abdampfen der Lösung bei 100° erhält man den Inosit wasserfrei. Auch die bei dem Gefrieren einer Inositlösung sich ausscheidenden (durch rasches Abfiltriren der aufthauenden Flüssigkeit zu trennenden) weifsen undurchsichtigen Kry- Inosit.

(1) Jahresber. f. 1855, 678. — (2) Ann. Ch. Pharm. CV, 330; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 125; Chem. Centr. 1858, 446. — (3) Jahresber. f. 1856, 667 f.

Inosit. stalle sind wasserfreier Inosit. Der Inosit dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht. Verbindungen desselben mit Chlornatrium oder Chlorkalium waren nicht darzustellen. Cloëtta's Angabe, dafs der Inosit mit alkalischer Kupferoxydlösung einen grünen Niederschlag gebe, fand Vohl nicht bestätigt und betrachtet sie als auf einer Verunreinigung des Inosits beruhend; dagegen fand er Cloëtta's Angabe bestätigt, dafs eine auch sehr verdünnte Inositlösung nach Zusatz einer concentrirten Lösung von basisch-essigs. Bleioxyd, in der Kälte nach längerer Zeit, beim Erhitzen sogleich, eine wasserklare Gallerte bildet (vor dem Einflufs der Luft geschützt, verändere dieselbe sich nicht). Wird eine Lösung von Inosit in verdünnter Salpetersäure bei 100° eingedampft, so tritt erst in der concentrirter gewordenen Flüssigkeit Zersetzung ein; der Eindampfrückstand enthielt Oxalsäure; die bei dem Umkrystallisiren derselben bleibende Mutterlauge schied, mit kohlens. Kalk neutralisirt und vom oxals. Kalk abfiltrirt, nach einiger Zeit eine purpurrothe flockige Masse ab, die in verdünnten Säuren löslich war und aus diesen Lösungen durch Ammoniak unverändert ausgefällt wurde. Für den *Nitroinosit* (1) fand Vohl die Zusammensetzung $C_{12}H_6(NO_4)_6O_{12}$; derselbe krystallisirt aus alkoholischer Lösung wasserfrei in Rhomboëdern, ist unlöslich in Wasser, wenn ganz rein sich an der Luft nicht verändernd. Es gelang nicht, durch Erhitzen einer concentrirten Lösung von Milchzucker in einer verschlossenen Glasröhre gegen 200° diesen in Inosit überzuführen; es bilde sich dabei Traubenzucker.

Verbindungen zuckerartiger Substanzen mit Weinsäure. Berthelot (2) hat seine Untersuchungen über die Verbindungen aus zuckerartigen Substanzen und Weinsäure, deren Resultate nach vorläufigen Mittheilungen schon im Jahresberichte f. 1857, S. 506, besprochen wurden, jetzt ausführlicher veröffentlicht.

(1) Jahresber. f. 1856, 668. — (2) Ann. ch. phys. [3] LIV, 74.

In einer ausführlichen Abhandlung über die chemischen Erscheinungen bei dem Keimen der Pflanzensamen stellen A. C. Oudemans und N. W. P. Rauwenhoff (1) die

Pflanzenchemie und eigenthümliche Pflanzenstoffe.
Keimen.

(1) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, II. deel, 1. stuk, Verhandelingen 1. Auf Hartig's Untersuchungen über das Keimen der Pflanzen können wir hier nur hinweisen, und führen hauptsächlich an, was die Characteristik der von diesem Forscher als Klebermehl unterschiedenen Substanz betrifft. Klebermehl oder Aleuron nennt Hartig (Botanische Zeitung 1855, 881; 1856, 257; Entwicklungsgeschichte des Pflanzenkeims, dessen Stoffbildung und Stoffwandlung während der Vorgänge des Reifens und des Keimens, Leipzig 1857) einen in allen Samen enthaltenen, als eigenthümlich betrachteten Stoff. Nach Hartig's Angabe ist derselbe leichtlöslich in wässerigen Flüssigkeiten, Säuren und Alkalien, unlöslich in fetten Oelen, Alkohol und Aether, auch in Glycerin und Zuckerwasser einige Zeit unverändert bleibend. Zu seiner Darstellung wird am besten der von der Schale befreite und fein zerstofsene Samen mit einem fetten Oel zu einem dünnflüssigen Brei angerührt und dieser durch ein feines Leinen geseiht, wo sich dann das Klebermehl nach einiger Zeit aus der trüben Flüssigkeit absetzt; es wird durch Abgiefsen und Abfiltriren des Oels, Auspressen zwischen Fliefspapier und Wegnehmen des noch ihm anhängenden Oels mittelst Aether rein erhalten. Das so dargestellte Klebermehl löst sich gröfstentheils in wässrigem Ammoniak, in Wasser und in Essigsäure, und in der Lösung lassen sich verschiedene Substanzen nachweisen: eine nach einiger Zeit sich aus der wässerigen oder essigs. Lösung von selbst ausscheidende (Fibrin?), eine andere bei dem Kochen fest werdende (Albumin), eine dritte, welche durch Essigsäure oder Ammoniak aus dem wässerigen Auszug, durch Essigsäure aus der ammoniakalischen Lösung niedergeschlagen wird, sich aber in überschüssiger Essigsäure wieder auflöst (Gliadin?), und endlich eine vierte, welche nach dem Verdunsten der freien Essigsäure oder des Ammoniaks durch Gerbsäure, basisch-essigs. Bleioxyd, schwefels. Kupferoxyd und Quecksilberchlorid gefällt wird. Nach Abscheidung aller dieser Substanzen bleibt ein zuckerhaltiger Rückstand, welcher durch langsames Verdunsten der Flüssigkeit isolirt werden kann. In Klebermehl aus *Bertholetia excelsa* wurden 9,46, in solchem aus *Lupinus luteus* 9,26 pC. Stickstoff gefunden. Die Asche enthielt die gewöhnlichen Salze, darunter viel kohlens. Salze, wahrscheinlich kohlens. Kalk. Das Klebermehl kommt in Körnchen, kugel- oder eiförmigen Körperchen vor, auf deren Formverhältnisse wir hier nicht eingehen. Bei dem Reifen der Samen entstehen nach Hartig die organisirten Substanzen des Zellinhalts (Stärkmehl, Chlorophyll, Klebermehl) aus in dem Zellkern vorhandenen Kör-

Keimen. Resultate zusammen, zu welchen andere Forscher bei ihren Untersuchungen dieses Gegenstandes gekommen sind, und theilen sie die zahlreichen Versuche mit, welche sie selbst angestellt haben. Wir können aus dieser umfangreichen Arbeit nur die allgemeineren Schlufsfolgerungen hier wiedergeben, welche Oudemans und Rauwenhoff aus ihren Untersuchungen ziehen.

Bezüglich der Veränderungen, welche durch keimende Samen in der Zusammensetzung der umgebenden Luft bewirkt werden, und der daraus sich ergebenden Folgerungen hinsichtlich der Zusammensetzung der Samen selbst kommen sie zu folgenden Resultaten. Die Quantität Kohlensäure, welche bei dem Keimen entwickelt wird, ist bei verschiedenen Samen verschieden, und ebenso ist sie verschieden in den aufeinanderfolgenden Perioden des Keimens; wahr-

pern, und zwar glaubt er fünf hierbei stattfindende Fälle erkannt zu haben; aus dem Inhalt des Zellkerns entstehe *a* Stärkmehl, oder *b* erst Chlorophyll und dann Stärkmehl, oder *c* Klebermehl, oder *d* erst Stärkmehl und daraus wieder Klebermehl, oder *e* Chlorophyll, daraus Stärkmehl und erst hieraus Klebermehl. Bei dem Keimen sollen diese Substanzen wiederum in umgekehrter Reihenfolge aufgelöst werden. Rauwenhoff (Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, II. deel, 2. stuk, Onderz. 192), dessen Mittheilung wir das Vorstehende entnehmen, fand Hartig's Angaben über das Fehlen des Stärkmehls in verschiedenen Samen und überhaupt die von Hartig angegebenen Resultate grofsentheils bestätigt; doch fand er keinen Zucker darin, sondern nur Dextrin. Hartig stellt das in bestimmten Formen vorkommende, aus eiweifsartigen Körpern bestehende Klebermehl, welches keine chemisch eigenthümliche Substanz ist, dem Stärkmehl gegenüber, welches gleichfalls in organisirter Form in den Pflanzen vorkommt aber immer dieselbe Zusammensetzung haben soll; Rauwenhoff spricht sich gegen die Bezeichnung Klebermehl aus, und hält die allgemeinere Bezeichnung Proteïnmehl für passender. Ueber Hartig's Klebermehl, welches er allgemein als die Proteïnkörner in den Samen der Gewächse bezeichnet, hat auch Holle (N. Jahrb. Pharm. X, 1) Mittheilungen gemacht; seine Versuche, durch Einwirkung von Reagentien die verschiedenen Bestandtheile der Proteïnkörner theils von einander, theils von den übrigen in den Samen enthaltenen Verbindungen zu trennen, ergaben noch nicht befriedigende Resultate.

Keimen.

scheinlich entwickeln unter sonst gleichen Umständen diejenigen Samen relativ am meisten Kohlensäure, welche bei dem Keimen die Samenlappen über den Boden bringen. Auch die Quantität Sauerstoff, welche aufgenommen wird, ist bei verschiedenen Samen und in den verschiedenen Perioden des Keimens ungleich grofs; im Anfang wird mehr Sauerstoff aufgenommen als später. Die keimenden Samen verändern die Quantität der Luft in einem abgeschlossenen Raum einmal in positivem, dann auch in negativem Sinn; eine einfache Beziehung zwischen der Menge der entwickelten Kohlensäure und des aufgenommenen Sauerstoffs findet nicht statt; anfangs wird mehr Sauerstoff absorbirt als Kohlensäure ausgegeben, aber später tritt das umgekehrte Verhältnifs ein. Absichtlich angestellte Versuche haben gelehrt, dafs sowohl durch ölhaltende als durch Stärkmehl enthaltende Samen keine anderen gas- oder dampfförmigen Substanzen, als nur Kohlensäure und Wasserdampf, während des Keimens entwickelt werden, abgesehen von einer Spur Ammoniak, welche bei dem Keimen von Erbsen wahrgenommen wurde; es werden keine Kohlenwasserstoffe oder flüchtige organische Substanzen in bemerkbarer Menge frei, und Boussingault's Vermuthung, es möge sich dabei Kohlenoxyd bilden, fand sich nicht bestätigt. Auf Lackmuspapier keimende Samen färben das erstere roth in Folge der Bildung von Essigsäure; am stärksten zeigte sich diese Bildung von Essigsäure bei dem Keimen von Bohnen, doch war auch hier die Säure nicht quantitativ zu bestimmen. Die Quantität von Substanzen, welche osmotisch aus den Samen nach aufsen treten und sich in der umgebenden Feuchtigkeit ansammeln, ist sehr gering im Vergleich zu der Menge der gasförmig entwickelten Substanz; unter jenen Substanzen wurden unorganische Salze und Dextrin erkannt. Der Gewichtsverlust der Samen nimmt mit dem Vorschreiten des Keimens zu; als Maximum wurden dafür 14,3 pC. gefunden. Durch directe Versuche wurde nachgewiesen, dafs bei dem Kei-

Keimen. men Wasser gebildet wird; die Bildung desselben beginnt später und ist anfänglich geringer als die der Kohlensäure, nimmt aber dann schneller als diese zu; der Sauerstoff, welcher zu dieser Wasserbildung verwendet wird, stammt wahrscheinlich zum Theil aus den Samen, zum Theil aus der Luft. Bei dem Keimen verlieren die Samen also einen Theil ihres Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs, doch bei verschiedenen Pflanzen in sehr ungleichen Mengen; eine bemerkenswerthe Verminderung des Stickstoffs findet nicht statt, aber in Folge des Gewichtsverlustes der Samen ist der Procentgehalt an Stickstoff in den gekeimten Samen gröfser als in den ungekeimten. Man ist nicht berechtigt, allgemein zu schliefsen, dafs der Procentgehalt an Kohlenstoff während des Keimens gröfser werde, weil hauptsächlich der Sauerstoff in noch gröfserer Menge austrete; dieses ist der Fall bei einigen stärkmehlhaltenden Samen, aber bei den Samen von Reps und Klee findet das Umgekehrte statt.

Was die Veränderungen betrifft, welche die in den Samen enthaltenen organischen Substanzen bei dem Keimen erleiden, sprechen Oudemans und Rauwenhoff Folgendes aus als die Resultate ihrer Untersuchungen. Bezüglich dieser Veränderungen, welche anderer Art sind, je nachdem die Bestandtheile der Samen andere sind, kann man jetzt nur unterscheiden zwischen den Samen, worin Stärkmehl oder eine ähnliche Substanz ein Hauptbestandtheil ist, und den Samen, welche viel flüssiges Fett in sich enthalten. Mit Unrecht hat man Payen und Persoz die Entdeckung der Diastase zugeschrieben; die s. g. Diastase, welche schon früher von Saussure unter der Bezeichnung Mucin angezeigt wurde, ist nicht zu betrachten als eine eigenthümliche, für die keimenden Samen characteristische Substanz, sondern, wie dies von Mulder angegeben ist, als eine organische Gruppe im Zustande chemischer Thätigkeit, als ein Umsatzmittel des Stärkmehls, wie sich deren in der lebenden Natur viele finden, und dessen Eigenthümlichkeit gerade die ist, keinen bestimmten chemischen Character zu

Keimen.

haben, weil es sich im Zustande steter chemischer Veränderung befindet. Das Umsatzmittel findet sich nicht in ungekeimten Samen, wird also erst bei dem Keimen gebildet; es entsteht wahrscheinlich, sobald der Samen von Feuchtigkeit durchdrungen wird. Die Substanz, aus welcher das Stärkmehl-Umsatzmittel sich bildet, mufs bei dem Getreide nach Mulder's Untersuchungen unter den löslichen, nicht coagulirbaren Bestandtheilen der Samen gesucht werden, deren Menge bei dem Keimen sich auf Kosten der unlöslichen Eiweifsstoffe vergröfsert. Die jetzige Kenntnifs der Veränderungen der organischen Substanzen in den Samen bei dem Keimen beruht auf der vergleichenden Untersuchung gekeimter und nicht gekeimter Samen. Bezüglich der ölhaltigen Samen ist, abgesehen von einigen Andeutungen Letellier's und Reumert's, eine solche Untersuchung nur von Hellriegel (1) für Winterraps ausgeführt worden, aus welcher hervorgeht, dafs bei dem Keimen die Menge des Oels und der löslichen Eiweifsstoffe kleiner, die des Zuckers und der unlöslichen Eiweifsstoffe aber gröfser wird; doch ist diese Untersuchung in allen Beziehungen nicht genügend. Bezüglich der stärkmehlhaltenden Samen geht aus den älteren Untersuchungen von Proust und Saussure ebenso wie aus denen von Oudemans und Rauwenhoff hervor, dafs die Menge des Stärkmehls bei dem Keimen fortdauernd abnimmt, während der Gehalt an Zellstoffen zunimmt; doch bezüglich der quantitativen Bestimmungen, wie der Gehalt an letzteren zunimmt, und bezüglich der Umwandlungsproducte des Stärkmehls sind die älteren und die neueren Untersuchungen nicht übereinstimmend; der Gehalt an Zellstoffen ist in den älteren Untersuchungen zu niedrig gefunden worden. Die so verbreitete Ansicht, bei dem Keimen werde viel Zucker aus dem Stärkmehl gebildet, ist unrichtig; im Malz von

(1) Jahresber. f. 1855, 708.

Keimen. Gerste, Waizen, Roggen und Hafer wird nur eine sehr geringe Menge Zucker gefunden, und ebenso während der beiden Keimungsperioden des Buchwaizens; in gekeimten Erbsen sind selbst nur Spuren von Zucker nachzuweisen. In der Regel wird die Menge des Dextrins mehr oder weniger bei dem Keimen vergröfsert; eine Ausnahme davon findet statt bei den Erbsen, bei welchen die Menge des Dextrins zuerst kleiner wird und später annähernd constant bleibt, so dafs man schliefsen mufs, es werde hier das Dextrin mindestens ebenso rasch verbraucht als gebildet. Der Gesammtgehalt an Eiweifsstoffen in den Samen scheint, wenigstens gewifs in der ersten Periode des Keimens, sich nicht erheblich zu verändern; in einer späteren Periode wird dieser Gesammtgehalt bei Erbsen und Buchwaizen wahrscheinlich etwas gröfser. Die Zunahme des Dextrins, der Zellstoffe und des Zuckers in den Samen ist in allen Fällen, welche untersucht wurden, nicht so grofs als die Abnahme des Stärkmehls, so dafs die gesammte Summe der stickstofffreien Substanzen bei dem Keimen stets kleiner wird und die Entwicklung von Kohlensäure und Wasser darin ihre Erklärung findet. Dieser Gewichtsverlust der Samen wird auch angezeigt durch eine scheinbare Vermehrung des Gehalts an Eiweifsstoffen.

Pflanzenernährung. Liebig hat in einer Abhandlung über einige Eigenschaften der Ackerkrume (1) namentlich das Absorptionsvermögen der Ackererde gegen unorganische Nahrungsmittel der Pflanzen erörtert, und daran Betrachtungen geknüpft, welche die bisher gangbarste Ansicht über die Art, wie die unorganischen Nahrungsmittel einer Pflanze in sie gelangen, als unhaltbar erscheinen lassen. Er erinnert an die von Way (2) gemachten Versuche über die Absorp-

(1) Abhandl. d. naturw.-techn. Commission d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. II, 161; Ann. Ch. Pharm. CV, 109; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIII, 351; Chem. Centr. 1858, 626; Dingl. pol. J. CLII, 220. — (2) Jahresber. f. 1850, 649; f. 1853, 743. Vgl. Liebig's bestätigende Versuche und Berichtigung der von Way gegebenen Erklärung im Jahresber. f. 1855, 877.

tionsfähigkeit des Bodens gegen Dünger und namentlich gewisse Bestandtheile desselben. Er selbst fand bei Versuchen mit Ackererden von den verschiedensten Gegenden und der verschiedensten Zusammensetzung (alle waren Gemenge von Thon und Kalk, doch in sehr verschiedenen Verhältnissen; einzelnen war Sand mechanisch beigemengt), dafs sie aus Lösungen von schwefels. Kali, salpeters. Kali und Chlorkalium, welche durch die Erden filtrirt wurden, das Kali absorbirten; bei den Versuchen mit Chlorkalium zeigte sich, dafs das Absorptionsvermögen der Erde sich nicht auf die Säure erstreckt, sondern nur auf das Kali; der Chlorgehalt der durchfiltrirten Flüssigkeit war nicht kleiner (bei Versuchen mit solcher Erde, die an Wasser Chlormetalle abgiebt, sogar gröfser) geworden, an die Stelle des absorbirten Kaliums waren Calcium und Magnesium getreten. Auch gegen Natronsalze verhalten sich die Ackererden nicht indifferent, aber ihr Vermögen, Natron aus Lösungen solcher Salze zu entziehen, ist, verglichen mit der Kraft mit welcher sie das Kali zurückhalten, weit geringer. Auch aus Lösungen von kiesels. Kali absorbirt die Ackererde das Kali, und zwar liefs sich eine besondere Beziehung des Absorptionsvermögens zu dem Thongehalt der Erden nicht erkennen (Liebig betrachtet das Absorptionsvermögen für Kali als sowohl dem in den Erden enthaltenen Thonsilicat als auch dem kohlens. Kalk von einer gewissen physikalischen Beschaffenheit zukommend; reines Thonerdehydrat entzieht indessen auch kiesels. Kali in gröfster Menge den Lösungen desselben, so dafs diese ihre alkalische Reaction völlig verlieren); gegen die Kieselsäure, die mit dem Alkali in der Lösung verbunden war, verhält sich aber die Ackererde anders als gegen das Alkali, sofern nicht allgemein eine der des Kali's entsprechende Menge Kieselsäure der Flüssigkeit entzogen wird, sondern einige Erden so gut wie keine Kieselsäure aufnehmen, andere alle in der Lösung befindliche. (Liebig erörtert, dafs es die an organischen Substanzen oder verwesenden Pflanzenstoffen reich-

Pflanzenernährung.

ten Erden sind, die das geringste Absorptionsvermögen gegen die Kieselerde zeigen, und dafs dies auf der Eigenschaft der humusartigen Substanzen, als Säuren zu fungiren und in einem höheren Grad als Kieselsäure das Vermögen, sich mit alkalischen Basen zu verbinden, zu besitzen, zu beruhen scheint; an organischer Substanz reicher Lehmboden, welcher viel Kieselsäure durchfiltriren liefs, absorbirte, nachdem durch Glühen an der Luft die organische Substanz in ihm zerstört war, die Kieselsäure aus einer Lösung von kiesels. Kali vollständig). Auch aus Lösungen von kiesels. Natron entzieht Ackererde etwas Alkali, doch weit weniger als aus Lösungen von kiesels. Kali. Liebig bespricht, dafs auch das Ammoniak, wie das Kali, aus Lösungen seiner Salze durch Ackererde zurückgehalten wird, und das grofse Absorptionsvermögen, welches Thon gegen Ammoniak ausübt. Harnstoff wird seinen Lösungen durch Ackererde nicht entzogen. Auflösungen von phosphors. Kalk, phosphors. Magnesia oder phosphors. Magnesia-Ammoniak in kohlensäurehaltigem Wasser verhalten sich gegen Ackererde ähnlich wie die Lösungen von Kali- oder Ammoniaksalzen; während aber aus letzteren Lösungen nur das Alkali von der Ackererde angezogen und festgehalten wird, erstreckt sich diese Anziehung bei den phosphors. Salzen im Wesentlichen auf die Phosphorsäure (aus einer Lösung von phosphors. Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser wird durch Zusatz von geschlämmter Kreide der phosphors. Kalk nicht entzogen, und eben so wenig wird aus einer solchen Lösung von phosphors. Magnesia-Ammoniak durch Zusatz von geschlämmter Kreide das Magnesiasalz gefällt). Liebig entwickelt, dafs, was an Kali, an Ammoniak, an Phosphorsäure und phosphors. Salzen dem Ackerboden in Lösung zugeführt wird, in ihm eine Bindung findet, ähnlich derjenigen, durch welche Farbstoffe von Kohle festgehalten werden oder in welcher das Jod im Jodstärkmehl enthalten ist. Er erörtert, dafs hiermit im Zusammenhang das Flufswasser und das Drainwasser so arm an jenen Substanzen ist, die der Boden

bindet (1). Er zeigt, dafs was an diesen Substanzen den Pflanzen auf einem Felde als durch das Regenwasser in Pflanzenernährung.

(1) Dasselbe geht auch hervor aus Analysen, welche H. Zoeller (Ann. Ch. Pharm. CVII, 27; im Ausz. J. pr. Chem LXXVI, 12; Chem. Centr. 1858, 721) mit s. g. Lysimeter-Rückständen anstellte (Lysimeter werden nach Fraas Apparate genannt, mittelst welcher die Qualität und Quantität der Bodenbestandtheile untersucht werden soll, die durch das meteorische Wasser in einer gewissen Zeit verschiedenen Bodenarten entzogen und in den Untergrund geführt werden). Die analysirten Rückstände stammten von der Menge meteorischen Wassers, welche vom 7. April bis 7. October 1857 durch 1 Quadratfufs Erde von 6 Zoll Tiefe gegangen war, und zwar *I* durch gedüngten Kalkboden mit Vegetation, *II* durch rohen Thonboden mit Vegetation, *III* durch rohen Thonboden ohne Vegetation, *IV* durch gedüngten Thonboden ohne Vegetation, *V* durch gedüngten Thonboden mit Vegetation (gedüngt war mit Kuhmist, ohne Stroh). Die Rückstände waren gelbbraun bis schwarzbraun, sehr hygroscopisch. Eine Million Th. des Wassers, das durch eine Erdschicht von 6 Zoll Tiefe und der angegebenen Beschaffenheit gegangen war, enthielt :

	I	*II*	*III*	*IV*	*V*
festen Rückst., bei 100° getr.	472,32	254,64	292,64	305,20	291,50
darin Feuerbeständiges	317,62	176,74	194,78	214,50	212,16
Kali	6,50	2,37	2,03	5,46	3,82
Natron	7,11	5,60	7,43	23,74	6,02
Kalk	145,86	57,60	70,80	68,41	92,34
Magnesia	20,52	8,88	1,32	2,98	5,12
Eisenoxyd	1,32	6,35	8,26	5,76	4,30
Chlor	57,49	9,52	20,87	39,46	35,27
Phosphorsäure	2,23	—	—	—	—
Schwefelsäure	17,47	27,13	27,82	29,30	33,49
lösl. Kieselsäure	10,46	11,35	17,46	9,50	9,84

Zoeller hebt hervor, dafs hier das Absorptionsvermögen der Ackerkrume gegen wichtige Nahrungsmittel der Pflanzen neue Bestätigung findet. Ammoniakverbindungen waren in diesen Lysimeter-Rückständen nicht einmal qualitativ nachweisbar; Phosphorsäure konnte nur in Einem Rückstand quantitativ bestimmt werden; Kali fand sich in allen Rückständen, aber nicht in bedeutender Menge, und ein erheblicher Theil desselben sei noch auf Rechnung der (durch die Ackerkrume nicht absorbirt werdenden) organischen Theile des Düngers zu setzen. Er hebt weiter hervor, dafs die Menge des festen Rückstands und der darin enthaltenen feuerbeständigen Bestandtheile der durch den Boden gehenden Wassermenge nicht proportional war; dafs das Absorptionsvermögen der Ackerkrume sich nicht auf das Chlor, die Schwefel- und Salpetersäure erstreckt; dafs die Culturpflanzen ihre Nahrung nicht durch eine Lösung zugeführt erhalten.

Pflanzenernährung. Lösung gebracht zugeführt werden kann, weit weniger ist, als das was diese Pflanzen wirklich in sich aufnehmen, und dafs in den Wurzeln der Pflanzen eine thätig mitwirkende Ursache vorhanden sein mufs, durch welche das die Wurzeln umgebende Wasser erst das Vermögen empfängt, jene Substanzen, die es für sich nicht dem Boden entziehen kann, zu lösen (1); und dafs dann die Quantität, welche von jenen unorganischen Substanzen durch die Pflanzen aufgenommen wird, im Verhältnifs stehen mufs zu der Wurzeloberfläche der Pflanzen und der Summe der wirksamen Mineralbestandtheile, die sich mit der Wurzeloberfläche in Berührung befinden. — Andere Gesetze müssen für Wasserpflanzen gelten, deren Wurzeln den Boden nicht berühren und welchen somit alle unorganische Nahrung aus der umgebenden Flüssigkeit zugeführt werden mufs. Liebig fand ein Sumpfwasser, auf welchem Wasserlinsen (*Lemna trisulca*) wuchsen, sehr reich an unorganischen Substanzen. 100 Th. der getrockneten Wasserpflanze gaben 16,6 Asche; 1 Liter des umgebenden Wassers ergab 0,415 Grm. schwach geglühten Salzrückstand. Es enthielten 100 Th. *a* der schwach geglühten Asche, *b* des Salzrückstands :

	CaO	MgO	NaCl	KCl	KO	NaO	Fe_2O_3*)	PO_5	SO_3	SiO_3
a	16,82	5,08	5,90	1,45	13,16	—	7,36	3,78	6,09	12,35
b	35,00	12,26	10,10	—	3,97	0,47	0,72	2,62	3,37	3,24.

*) mit Spuren von Thonerde.

Alle unorganischen Substanzen des Wassers, bis auf das Natron, sind auch in der im Wasser gewachsenen Pflanze, doch in sehr abgeänderten Verhältnissen enthalten. Die das Sumpfwasser zunächst umgebende Erde war mit den durch Erde aus wässeriger Lösung absorbirbaren Substanzen gesättigt.

(1) Pollacci (Cimento VIII, 10) folgert aus von ihm mitgetheilten Versuchen, dafs die Pflanzenwurzeln Kohlensäure ausathmen, und sieht in dieser das Agens, durch welches die die Pflanzenwurzeln umgebenden Substanzen in Lösung gebracht und der Pflanze zugeführt werden können.

Eine zweite Abhandlung Liebig's(1) betrifft das Verhalten des salpeters. Natrons, des Chlornatriums und des schwefels. Ammoniaks zur Ackerkrume. Liebig erinnert an die unzweifelhaft günstigen Wirkungen, welche diese Salze auf die Pflanzenentwickelung ausüben können, und daran, dafs die Art, wie diese Salze wirken, noch nicht erkannt ist. Er theilt Versuche mit, welche darthun, dafs der Gehalt an jenen Salzen dem Wasser ein erhebliches Lösungsvermögen gegen phosphors. Erdsalze, die in reinem Wasser fast unlöslich sind, verleiht (2). Bei Versuchen, welche mit phosphors. Kalk 2 CaO, PO_5 (wie er in den mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Knochen enthalten ist), mit Knochenerde 3 CaO, PO_5, mit phosphors. Magnesia 3 MgO, PO_5 und mit phosphors. Magnesia-Ammoniak 2 MgO, NH_4O, PO_5 angestellt wurden (diese phosphors. Erdsalze wurden fein zertheilt mit den Salzlösungen zusammengebracht und bei gewöhnlicher Temperatur unter jeweiligem Umschütteln 12 bis 18 Stunden lang stehen gelassen, dann die Flüssigkeit abfiltrirt und ihr Gehalt an Kalk oder Phosphorsäure bestimmt), ergab sich, dafs 1000 CC. Lösung, enthaltend *a* 2,2 Grm. schwefels. Ammoniak, *b* 2 Grm. Chlornatrium, *c* 3 Grm. salpeters. Natron, auflösen (in Grm.) :

Pflanzenernährung.

	2 CaO, PO_5	3 CaO, PO_5	3 MgO, PO_5	2 MgO, NH_4O, PO_5
a	0,0792	0,0767	—	0,1028 *)
b	0,0663	0,0457	0,0758	0,1234
c	0,0789	0,038	0,0619	0,0981

*) Hier enthielt die Salzlösung in 1000 CC. 3 Grm. schwefels. Ammoniak.

Die Menge von phosphors. Erdsalzen, die von solchen Salzlösungen aufgenommen wird, steigt nicht proportional

(1) Abhandl. d. naturw.-techn. Commission der k. bayr. Acad. d. Wissensch. II, 199; Ann. Ch. Pharm. CVI, 185; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 684; Dingl. pol. J. CLII, 228; Cimento VIII, 20. — (2) Frühere Angaben über den Einflufs verschiedener Salze auf die Löslichkeit des phosphors. Kalks in Wasser vgl. im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 341. Die Resultate von Versuchen, wie verschiedene Alkalisalze die Löslichkeit des phosphors. Kalks vermehren, hat auch Bobierre (Rép. chim. appliquée I, 78) mitgetheilt.

Pflanzenernährung.

mit dem Salzgehalt der Flüssigkeit; es scheint im Gegentheil sich verhältnifsmäfsig um so mehr zu lösen, je verdünnter die Flüssigkeit ist. — Wasser, welches die genannten Salze enthält, vermag also, ähnlich wie kohlensäurehaltiges Wasser, phosphors. Erdsalze in erheblicher Menge zu lösen. Aus einer Auflösung dieser Erdsalze in kohlensäurehaltigem Wasser entzieht Ackererde die Phosphorsäure; wird dann eine sehr kleine Menge eines der genannten Alkalisalze zugesetzt, so geht wieder etwas Phosphorsäure in Lösung, verschwindet aber nach einigen Stunden wieder aus derselben und wird durch Zusatz einer neuen gröfseren Menge eines der Alkalisalze nicht nochmals in Lösung gebracht. Wird eine Lösung von phosphors. Erdsalzen in einer Lösung eines der genannten Alkalisalze mit Ackererde zusammengebracht, so verschwindet die Phosphorsäure aus der Lösung. — Liebig erörtert, dafs nach diesem Verhalten der Ammoniaksalze, des salpeters. Natrons und des Chlornatriums zur Ackererde keines jener Salze in der Form wirkt, in welcher es dem Boden gegeben wird; die Ammoniaksalze (und ähnlich die Kalisalze) werden in dem Boden rasch zersetzt, unter Bindung ihrer Basis durch die Ackererde und unter Bildung von Kalk- oder Magnesiasalzen der Säure des angewendeten Ammoniaksalzes; wo die Ammoniaksalze im Boden mit phosphors. Kalk in Berührung kommen, fördern sie die Lösung und Verbreitung desselben. Die Natronsalze werden bei weitem weniger rasch zersetzt und können somit im Boden ihre Wirkung, die phosphors. Erdsalze in Lösung zu bringen und von solchen Stellen des Bodens, die nicht damit gesättigt sind, aufnehmen zu lassen, viel länger ausüben. Liebig hebt noch hervor, dafs neben der Wirkung für die Pflanzenentwickelung, welche jene Alkalisalze als Vermittler der Lösung und Verbreitung von phosphors. Erdsalzen haben, auch noch die der Salze in Betracht kommt, welche aus der Säure des Alkalisalzes und dem Kalk und der Magnesia des Bodens entstehen; dafs z. B. salpeters. Natron auch noch durch

die Bildung von salpeters. Kalk nützlich wirkt, während das aus Chlornatrium sich bildende Chlorcalcium weniger nützlich oder eher schädlich wirkt. — Liebig theilt noch mit, dafs das schwefels. Ammoniak auf kiesels. Alkalien ähnlich wie auf phosphors. Erdsalze einwirkt; wird eine sehr verdünnte Lösung von schwefels. Ammoniak mit Ackererde zusammengebracht, die mit kiesels. Kali gesättigt ist und an Wasser keine Spur von Kali abgiebt, so geht sofort eine nachweisbare Menge Kali in Lösung. Pflanzenernährung.

Ueber das Verhalten der Ackerkrume gegen Ammoniak und Ammoniaksalze haben auch W. Henneberg und F. Stohmann (1) Untersuchungen ausgeführt. Wir können nur die allgemeineren Schlufsfolgerungen, die sie aus ihren Versuchen ziehen (die dazu verwendete Erde war magerer Kalkboden, mit Beimischung von sehr fein vertheiltem Sand und wenig Thon; die Erde wurde in einem verschliefsbaren Gefäfse mit einem Ueberschufs titrirter Lösung kräftig geschüttelt und dann stehen gelassen), mittheilen. Bei Versuchen mit Lösungen von Ammoniak und Ammoniaksalzen ergab sich, zunächst für schwächere Lösungen, dafs die Dauer der Berührung (4 bis 168 Stunden) für die Gröfse der Ammoniakabsorption nicht in Betracht kommt, dafs die Erde aus concentrirteren Lösungen eine absolut gröfsere Menge Ammoniak absorbirt, aber verdünntere Lösungen relativ mehr erschöpft. Erde, mit einem relativ gröfseren Volum Lösung eines Ammoniaksalzes zusammengebracht, absorbirt, wie auch aus concentrirterer Lösung, eine gröfsere Menge Ammoniak. Was, bei der Einwirkung der Erde auf Lösungen von Ammoniaksalzen, den Uebergang von Kalk in die Flüssigkeit betrifft, so zeigte sich, dafs die Lösungen der Ammoniaksalze bei 168stündiger Einwirkung nicht mehr kohlens. Kalk löslich machten, als bei 24stündiger Berüh-

(1) Ann. Ch. Pharm. CVII, 152; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 14; Chem. Centr. 1858, 738.

Pflanzenernährung.

rung; ferner, dafs zwischen der Menge des in Lösung gehenden kohlens. Kalks und der des absorbirt werdenden Ammoniaks ein unverkennbarer Zusammenhang stattfindet.

G. Ville (1) hat von ihm angestellte neuere Versuche beschrieben, welche ihn jetzt der Phosphorsäure als einem nothwendigen Nahrungsmittel normal sich entwickelnder Pflanzen eine gröfsere Bedeutung beilegen lassen, als er dies früher (2) gethan.

P. Thénard (3) hat Untersuchungen darüber veröffentlicht, wie die phosphors. Salze in die Pflanzen kommen. In den von ihm untersuchten Ackererden sei die Phosphorsäure stets nur mit Basen R_2O_3 (Thonerde oder Eisenoxyd), nie mit Basen RO (Kalk oder Magnesia) vereinigt, und nach Zusatz von phosphors. Kalk zu Ackererde, oder auch zu reinem Eisenoxyd oder Thonerde, werde bei mehrwöchentlicher Einwirkung der Luft und Mitwirkung von Regen ersteres Salz zersetzt und die Phosphorsäure trete an die Basis R_2O_3. Die Phosphorsäure sei also in den Ackererden zunächst in Form von Verbindungen enthalten, die an sich unlöslich sind und sich auch in den Pflanzen nur in sehr geringer Menge vorfinden. Dafs die Phosphorsäure aus diesen Verbindungen in Lösung und in die Pflanzen übergehen könne, beruhe auf der Mitwirkung des kiesels. Kalks, welcher in Wasser ziemlich löslich sei (aus überschüssiger Chlorcalciumlösung durch möglichst neutrales kiesels. Natron gefällter kiesels. Kalk löse sich in Wasser bis zu 6 Decigrm. aufs Liter); werde eine Lösung von kiesels. Kalk mit phosphors. Thonerde zusammengebracht und die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt erhalten, so gehe allmälig eine erhebliche Menge Phosphorsäure in Lösung, und aus solcher Lösung schöpfen nach Thénard's Ansicht

(1) Compt. rend. XLVII, 436; Instit. 1858, 311. — (2) Jahresber. f. 1857, 488. — (3) Compt. rend. XLVI, 212; Instit. 1858, 34; J. pr. Chem. LXXIII, 360.

die Pflanzen ihren Bedarf an Phosphorsäure. — Deherain (1) fand für verschiedene Bodenarten bestätigt, dafs sie die Phosphorsäure in einer Verbindung enthalten, welche in kohlensäurehaltigem Wasser nicht löslich ist; aus anderen zog solches Wasser Phosphorsäure aus. Bodenarten, welche die Phosphorsäure in Form von Verbindungen, die in kohlensäurehaltigem Wasser unlöslich sind, enthalten, geben Phosphorsäure ab an Wasser, welches kohlens. Kali oder kohlens. Ammoniak enthält; wirke kohlens. Kalk in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser auf phosphors. Eisenoxyd ein, so gehe phosphors. Kalk in Lösung. Deherain ist der Ansicht, die Phosphorsäure könne den Pflanzen in Form des Kali-, des Ammoniak- oder des Kalksalzes zugeführt werden. Pflanzenernährung.

Die schon früher (2) angekündigte Untersuchung von Malaguti und Durocher über die Vertheilung der unorganischen Bestandtheile in den hauptsächlichsten Pflanzenfamilien ist jetzt ausführlich veröffentlicht worden (3). Es wurden die Aschen einer grofsen Zahl in der Bretagne wildwachsender Pflanzen analysirt. Malaguti und Durocher schreiben der chemischen Beschaffenheit des Bodens einen ganz wesentlichen Einflufs auf die Zusammensetzung der Asche zu, aber keinen ausschliefslichen auf die Pflanzenvertheilung, sofern die physikalische Beschaffenheit des Bodens in letzterer Beziehung allerdings auch wesentlich mitwirke. Wir heben hier von allgemeineren Resultaten nur noch folgende hervor. Nach ihren Untersuchungen ist der Sauerstoffgehalt der Basen in der Asche von Pflanzen, die auf Thonboden gewachsen, immer kleiner als der Sauerstoffgehalt der Säuren, gröfser hingegen in der Asche solcher Pflanzen, die auf Kalkboden gewachsen; der kohlens.

(1) Compt. rend. XLVII, 988; Instit. 1858, 427. — (2) Jahresber. f. 1856, 682. — (3) Ann. ch. phys. [3] LIV, 257; Anzeige der allgemeineren Resultate Rép. chim. pure I, 152.

Pflanzenernährung.

Kalk wirke bei der Entwickelung der Pflanzen in der Richtung, dafs er die Bildung einer gröfseren Menge organischer Säuren bedinge, um den Mangel an unorganischen Säuren zu ersetzen. Die Asche von auf Kalkboden gewachsenen Pflanzen ist bei weitem reicher an Kalk, als die Asche von auf anderem Boden gewachsenen; mit der Zunahme des Kalkgehalts wird der Gehalt an Alkalien kleiner, und namentlich für Kalk und Kali (viel weniger für Kalk und Natron) zeige sich, dafs sich diese beiden Basen gegenseitig vertreten. Auf Thonboden gewachsene Pflanzen enthalten im Allgemeinen mehr Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure, mehr Kali, Magnesia, Thonerde, Eisen- und Manganoxyd; auf Kalkboden gewachsene Pflanzen enthalten hingegen mehr organische Säuren, etwas mehr Natron und namentlich überwiegend viel Kalk, welcher in der Asche krautartiger Pflanzen meistens über ein Dritttheil und manchmal über die Hälfte, in der Asche baumartiger Gewächse mehr als zwei Dritttheile (nach Abrechnung der Kohlensäure) ausmacht. — Bezüglich der Einzelnheiten in Malaguti und Durocher's Untersuchung und namentlich der speciellen Resultate der von ihnen mitgetheilten 115 Aschenanalysen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Salm-Horstmar (1) hat seine Untersuchungen über die zur Fruchtbildung bei der Sommergerste nothwendigen unorganischen Substanzen fortgesetzt. Bei diesen neuen Versuchen wurden nur negative Resultate erhalten, auf welche wir wohl, wenn die Untersuchungen zum Abschlufs gelangt sind, zurückkommen werden.

W. Knop (2) hat die Resultate von Untersuchungen mitgetheilt, die von ihm und H. Ritter bezüglich der Aufnahme von Mineralstoffen bei der Entwickelung des Sommerrübsens angestellt wurden. Es wurde die Zusam-

(1) J. pr. Chem. LXXIII, 193; über die früheren Untersuchungen vgl. Jahresber. f. 1854, 784; f. 1856, 881. — (2) Chem. Centr. 1858, 881.

mensetzung des Samens dieser Pflanze und dann die der Pflanze zur Zeit der ausgebildeten Blüthe untersucht. Es wurden gefunden in dem bei 100° getrockneten Samen (der lufttrockene enthielt 9 bis 10 pC. Wasser) 45,7 pC. Oel, 11,1 bis 12,4 pC. Holzfaser, keine Spur von Stärkmehl (eine geringe Menge Zucker schien darin enthalten zu sein); ferner bei der Elementaranalyse 4,27 pC. N, 61,05 C, 8,95 H; endlich an unorganischen Bestandtheilen (gleichfalls in 100 Th. des bei 100° getrockneten Samens) : Pflanzenernährung.

Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	PO_5	SO_3	S *)	Summe
0,019	0,594	0,533	0,874	1,688	0,262	0,829	4,799 †)

*) In anderer Form, als der der Schwefelsäure, darin enthaltener Schwefel. — †) Die directe Einäscherung ergab 3,803 pC. Asche.

An den zur Zeit der ausgebildeten Blüthe gesammelten Pflanzen verhielt sich das Gewicht der Blätter zu dem der Stengel wie 15 zu 32. Bei dem Trocknen bei 100° ergaben die Blätter 83,7, die Stengel 89,0 pC. Wasser. Die Blätter ergaben 22 bis 23 pC. Asche, 4,20 pC. N. An unorganischen Bestandtheilen wurden gefunden in 100 Th. *a* Blätter, *b* Stengel :

	SiO_3 *)	SO_3 **)	S	Cl	PO_5	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
a :	1,11	1,84	0,73	1,80	1,28	1,17	8,28	0,76	4,26	0,84	21,57
b :	0,14	2,22 †)		0,43	0,41	0,06	2,02	0,32	2,84	0,74	9,18.

*) nach Abzug von Sand. — **) durch Wasser ausziehbar. — †) Gesammtgehalt an Schwefel als Schwefelsäure berechnet.

In 100 Th. der ganzen Pflanze (Stengel, Blätter und Blüthen zusammen) wurden endlich gefunden (nach dem Trocknen) 2,8 N, 24,25 Holzfaser und an unorganischen Bestandtheilen :

SiO_3	SO_3 *)	S **)	PO_5	Cl	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
0,425	1,081	0,291	0,848	2,204	0,106	3,110	0,475	3,286	0,450	12,216.

*) durch Wasser ausziehbar. — **) in organischer Verbindung.

Die Aufnahme von Mineralstoffen bei der Entwickelung dieser Pflanze betreffende Schlufsfolgerungen sind von Knop nicht gezogen worden.

Risler (1) hat in einer Abhandlung über die Ackererde namentlich der darin enthaltenen organischen Substanz,

(1) N. Arch. ph. nat. I, 305.

Pflanzenernährung. die in den wässerigen Auszug übergeht, Beachtung zugewendet. Er erinnert ausführlich an Sprengel's Untersuchung über den s. g. Humus; ferner an die Resultate, welche er selbst gemeinsam mit Verdeil (1) bei der Untersuchung der Substanzen, die aus Ackererden durch Wasser ausgezogen werden, gefunden hatte, und dafs damals bereits der Uebergang an sich un- oder schwerlöslicher Substanzen in die Lösung der Vermittelung von löslicher organischer Substanz zugeschrieben wurde. Risler erörtert den letzteren Gegenstand jetzt noch eingehender und sucht auch direct nachzuweisen, dafs die in Wasser lösliche organische Substanz der Ackererde die Löslichkeit des Eisenoxyds, der Kieselsäure, des phosphors. und des schwefels. Kalks in Wasser vermittelt oder vermehrt; er betrachtet es als bewiesen, dafs, wo die Bodencultur organische Substanzen sich im Boden zersetzen läfst, sich vor der gänzlichen Zersetzung derselben zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniak eine organische Substanz bildet, welche in Wasser löslich ist und in um so gröfserer Menge auftritt, je mehr von gewissen unorganischen Substanzen (Kalk und Alkalien z. B.) zugegen ist. Als Zweck der Bodencultur könne, vom chemischen Standpunkt aus, die Aufgabe betrachtet werden, möglichst viel in Wasser lösliche, aber nicht flüchtige organische Substanz in dem Boden sich bilden zu lassen; diese Substanz, löslicher Humus, begünstige nicht blofs die Auflösung von der Pflanze nothwendigen unorganischen Substanzen, sondern liefere auch den Pflanzen einen Theil des in ihnen enthaltenen Kohlenstoffs und erleichtere die Absorption von Kohlenstoff aus der Atmosphäre.

Corenwinder (2) hat Untersuchungen über die Assimilation des Kohlenstoffs durch die Pflanzenblätter ver-

(1) Jahresber. f. 1852, 786. — (2) Ann. ch. phys. [3] LIV, 321; im Ausz. J. pharm. [3] XXXV, 108; Anzeige der Schlufsfolgerungen Compt. rend. XLVII, 483.

öffentlicht. Er resumirt die Resultate dahin : Im Schatten athmen fast alle Pflanzen in ihrer Jugend Kohlensäure aus. Bei ausgewachsenen Pflanzen findet meistens dieses Ausathmen von Kohlensäure nicht mehr statt; gewisse Pflanzen athmen aber in jeder Phase ihrer Existenz im Schatten Kohlensäure aus. In der Sonne absorbiren und zersetzen die Pflanzen durch ihre Blattorgane die Kohlensäure in thätigerer Weise, als dies bisher vermuthet wurde; die Vergleichung des so von ihnen aufgenommenen Kohlenstoffs mit dem, welcher überhaupt in ihre Constitution eingeht, läfst anerkennen, dafs die Pflanzen unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen einen grofsen Theil des zu ihrer Entwickelung nöthigen Kohlenstoffs aus der Atmosphäre nehmen. Die Menge Kohlensäure, welche während des Tages, im Sonnenschein, durch die Blätter der Pflanzen zersetzt wird, ist viel beträchtlicher als die, welche während der Nacht ausgeathmet wird; während 30minutiger Bestrahlung durch die Sonne kann soviel Kohlenstoff aufgenommen werden, wie während der Nacht verloren wird. Pflanzenernährung.

Lawes und Gilbert (1) haben bei der Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Aufnahme von Stickstoff in die Pflanzen (2) gefunden, dafs auch auf ungedüngtem Boden in Culturgewächsen beträchtlich viel mehr Stickstoff geerntet wird, als dem Boden, in Form von Ammoniak und Salpetersäure, durch die wässerigen Ausscheidungen aus der Atmosphäre zugeführt wird. Sie theilen die Resultate ihrer Versuche darüber mit, welche Quantitäten Stickstoff, für dieselbe Bodenfläche, in den Ertrag an verschiedenen Culturgewächsen übergehen. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen, und wir gehen auf das Einzelne derselben und die bezüglich der bis jetzt erlangten Resultate von Lawes und Gilbert aufgeworfenen Fragen noch nicht specieller ein.

(1) Chem. Gaz. 1858, 418; Instit. 1858, 408; Rép. chim. appliquée I, 106. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 512.

Pflanzenernährung.

Boussingault (1) hat, im Anschluſs an frühere Versuche (2), weitere Mittheilungen über den Einfluſs des salpeters. Kali's auf die Pflanzenentwickelung gemacht. In zwei Versuchen, wo Helianthuspflanzen, in Quarzsand, dem etwas phosphors. Kalk und eine geringe Menge salpeters. Kali's zugesetzt war, gesäet, bis zum Blühen sich entwickelt hatten, betrug der Stickstoffgehalt der Pflanze + dem des Bodens fast genau eben so viel, wie der in den Samenkörnern und dem angewendeten salpeters. Kali zusammen enthalten gewesene.

Duchartre (3) schlieſst aus den von ihm ausgeführten Untersuchungen über das Verhalten der Pflanzen zum Thau, daſs die Pflanzen — so wenig, wie nach seinen früheren Versuchen den Wasserdampf der Atmosphäre — das in Form von Thau an ihnen condensirte Wasser nicht absorbiren, und daſs die einzige directe Wirkung des Thaus auf die Pflanzen in einem vorübergehenden Unterbrechen der Verdunstung der Feuchtigkeit aus ihnen bestehe; indirect könne allerdings noch der den Boden befeuchtende Thau auf die Pflanzen einwirken.

Ausscheidung von kohlens. Kalk durch Pflanzen.

Ueber die Ausscheidung von kohlens. Kalk auf den Blättern einiger im Wasser lebenden Pflanzen hat P. Reinsch (4) Mittheilungen gemacht.

Primula farinosa.

Wittstein (5) theilte die Resultate mit, welche die unter seiner Leitung ausgeführten Analysen der Aschen der einzelnen Theile der im Sommer 1853 bei Ansbach gesammelten *Primula farinosa* — und zwar die der Wurzeln durch Liliencron, die der Blätter durch Köppen, die der Stengel durch Ferrein und die der Blüthen durch L. Bley — ergeben haben, und die nach diesen Resultaten und den für die einzelnen Theile der Pflanze gefundenen Menge-

(1) Compt. rend. XLVII, 807. — (2) Jahresber. f. 1855, 707; f. 1857, 512. — (3) Compt. rend. XLVI, 205; Instit. 1858, 33. — (4) Flora 1858, Nr. 45, 723. — (5) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 208; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 945.

verhältnissen sich für die Asche der ganzen Pflanze berechnende Zusammensetzung. Es wurden gefunden :

	Wurzeln	Blätter	Stengel	Blumenkronen	Ganze Pflanze
Aschenprocente in der bei 100° getrockneten Substanz	10,05	13,88	7,79	7,00	8,61
Zusammensetzung der Asche :					
Kali	2,13	17,10	26,63	27,80	22,24
Natron	17,86	7,41	6,85	3,90	7,68
Kalk	21,90	21,84	17,86	11,94	17,94
Magnesia	4,06	10,45	8,00	3,71	8,21
Thonerde	1,62	0,96	0,54	1,15	0,83
Eisenoxyd	1,05	0,85	0,13	0,54	0,43
Manganoxydoxydul	1,92	—	—	—	0,20
Chlor	3,08	9,33	9,12	5,29	7,99
Schwefelsäure	2,28	5,01	1,31	5,46	2,77
Phosphorsäure	3,28	3,78	6,68	8,41	5,98
Kieselsäure	25,53	8,05	5,11	10,79	8,64
Kohlensäure	15,35	15,28	18,27	16,52	17,10
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

E. Harms (1) untersuchte die Aschen von *I Arenaria media* L., *II Plantago maritima* L. (beide gegen Mitte September auf dem von der Jade abgesetzten Landstriche (2) gesammelt) und *III Arenaria rubra* L. (auf Sandboden zu derselben Zeit gesammelt, zum Theil bereits in Samen geschossen). Er fand : Arenaria media; Plantago maritima; Arenaria rubra.

	I	*II*		*III*
	die ganze blüh. Pfl.	die grünen Theile	die Samen	die ganze Pflanze
Wassergehalt in 100 Theilen	83,48	79,52	?	73,85
Aschenprocente d. frischen Subst.	4,60	3,91	?	2,56
„ „ d. bei 100° getr. Subst.	27,88	19,12	5,04	9,75
Zusammensetzung der Asche :				
Kohlensäure	8,97	—	6,96	4,63
Schwefelsäure	3,81	4,97	2,82	3,18
Phosphorsäure	1,35	0,58	13,25	7,17
Kieselsäure	3,24	3,76	2,55	4,44
Phosphors. Eisenoxyd	1,45	2,28	3,71	6,63
„ Thonerde	2,01	1,13	0,69	4,05
Chlornatrium	48,98	62,58	29,69	8,25
Chlorkalium	—	10,37	—	—
Magnesia	4,93	4,71	7,42	8,20
Kalk	3,03	6,59	7,19	7,79
Natron	7,02	—	4,18	6,77
Kali	15,21	3,08	22,04	33,89
	100,00	100,00	100,00	100,00
(Verlust	0,87	2,71	0,79	0,75)
(Kohle und Sand	8,81	10,12	5,48	6,72)

(1) Arch. Pharm. [2] XCIV, 158; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 442. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 718.

Ranunculus sceleratus.

O. L. Erdmann (1) stellte Versuche über den scharfen Stoff in *Ranunculus sceleratus* an. — Bei der Destillation des Saftes dieser Pflanze geht eine scharf schmeckende, widrig riechende klare Flüssigkeit über, welche bei längerem Stehen (auch in verschlossenen Gefäfsen) einen weifsen amorphen Niederschlag von Anemonsäure absetzt. Aether entzieht dem Destillat ein goldgelbes Oel, welches schwerer als Wasser ist, scharf und die Augen heftig reizend riecht, auf der Haut Blasen zieht, neutral reagirt und schwefelfrei ist. Es wird beim Aufbewahren unter Wasser, ebenso in Berührung mit Chlorcalcium, zu einer festen weifsen Masse, in Folge davon, dafs es sich leicht zu Anemonin und Anemonsäure umwandelt, und auf dieser Umwandlung des im Ranunculus enthaltenen scharfen Stoffes (nicht auf einer Verflüchtigung desselben) beruht es, dafs diese Pflanze beim Trocknen ihre Schärfe vollkommen verliert.

Thuja occidentalis.

Rochleder (2) hat die Resultate mitgetheilt, welche Kawalier bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen (3) über die grünen Theile von *Thuja occidentalis* erhalten hat. Diese neueren Resultate betreffen namentlich zwei gelbe krystallisirbare Stoffe, die in dieser Pflanze, doch nur in sehr geringer Menge, enthalten sind, ferner die darin enthaltene Gerbsäure.

Die Darstellung der gelben krystallisirbaren Substanzen geschieht nach folgendem Verfahren. Das weingeistige Decoct der *Frondes Thujae* wird colirt, nach dem Abscheiden von Wachs bei dem Erkalten filtrirt, aus dem Filtrat der Weingeist im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt wo sich Harze und Wachs ausscheiden, die nach Zusatz von einigen Tropfen wässerigen einfach-essigs. Bleioxyds

(1) J. pr. Chem. LXXV, 209; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 252; Rép. chim. pure I, 192. — (2) Wien. Acad. Ber. XXIX, 10, 19; J. pr. Chem. LXXIV, 8, 19; Chem. Centr. 1858, 449; Chem. Gaz. 1859, 61, 88. — (3) Die frühere Untersuchung vgl. im Jahresber. f. 1854, 657.

(durch den so entstehenden Niederschlag werden die suspendirten Substanzen mit niedergerissen und die Flüssigkeit wird filtrirbar) filtrirte braungelbe Flüssigkeit mit einfach-essigs. Bleioxyd gefällt, der gelbe Niederschlag *A* von der überstehenden noch gelben Flüssigkeit *B* getrennt, ersterer nach dem Auswaschen mit Wasser in Wasser zertheilt mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit sammt dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und heifs filtrirt, das Filtrat in einem Kohlensäurestrom bis zum Austreiben des Schwefelwasserstoffs erwärmt und dann im leeren Raume über Schwefelsäure stehen gelassen, wo nach einigen Tagen eine gelbe Substanz auskrystallisirt. Diese Krystalle werden in siedendem Wasser unter Zusatz von Weingeist gelöst und die Lösung wieder im leeren Raum über Schwefelsäure zum Krystallisiren gebracht. Nach diesem, mehrmals zu wiederholenden, Verfahren gereinigt (1) bildet die neue, als *Thujin* bezeichnete Substanz glänzende, rein citrongelbe mikroscopische Krystalle (vierseitige Tafeln), deren Zusammensetzung $C_{40}H_{22}O_{24}$ ist. Eine weingeistige Lösung des Thujins wird durch Eisenchlorid dunkelgrün, durch Kali und Ammoniak gelb (an der Luft wird die Flüssigkeit dann braunroth), durch Zinnchlorid ohne Fällung intensiv gelb gefärbt, durch einfach- und durch basisch-essigs. Bleioxyd gelb gefällt, durch salpeters. Silberoxyd, schwefels. Kupferoxyd und Platinchlorid nicht verändert, durch Salzsäure und Schwefelsäure nur schwächer gelb gefärbt; mit Barytwasser giebt sie erst eine Trübung, dann einen grünen Niederschlag, der in Wasser leicht löslich ist und sich beim Kochen der Lösung unter rothbrauner Färbung derselben weiter verändert. — Eine im Wasserbad erwärmte weingeistige Lösung von Thujin wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure vorübergehend grün, dann wieder gelb gefärbt; Thuja occidentalis.

(1) Ein Kennzeichen der Reinheit ist, dafs die Lösung in wässerigem Weingeist sich auf Zusatz von etwas Ammoniak nicht grün färben darf.

Thuja occidentalis. bei fortgesetztem Erwärmen und Verdunsten von Weingeist aus der Flüssigkeit scheidet sich eine gelbe, in Wasser fast unlösliche, in Weingeist und Aether lösliche Substanz, *Thujetin* $C_{28}H_{14}O_{16}$ (im leeren Raum bei 100° getrocknet), aus, und in der Flüssigkeit ist ein unkrystallisirbarer, eben so viel Kupferoxyd wie Traubenzucker reducirender und auch bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$ ergebender Zucker enthalten; die Spaltung des Thujins zu Thujetin und Zucker erfolgt entsprechend der Gleichung $C_{40}H_{22}O_{24} + 4HO = C_{28}H_{14}O_{16} + C_{12}H_{12}O_{12}$. Eine weingeistige Lösung von Thujetin wird auf Zusatz von Eisenchlorid tintenartig (nach einiger Zeit setzt sich ein dunkler Niederschlag ab), auf Zusatz einer kleinen Menge Ammoniak schön blaugrün, auch durch Kali grün gefärbt (an der Luft geht die Färbung dann in Gelb und Rothbraun über; Säuren fällen dann einen rothen Körper); sie giebt mit Barytwasser einen grünen, beim Kochen sich rothbraun färbenden, mit einfach- und mit basisch-essigs. Bleioxyd einen rothen Niederschlag; durch salpeters. Silberoxyd wird sie sogleich schwarzgrau (später bildet sich ein Niederschlag), durch Platinchlorid nach einiger Zeit gelbbraun gefärbt; durch verdünnte Salz- und Schwefelsäure wird sie auch in der Wärme nicht verändert. Wird Thujetin mit Barytwasser gekocht, nach einiger Zeit verdünnte Schwefelsäure, dann Alkohol zugesetzt und heifs filtrirt, so scheidet sich aus dem Filtrat *Thujetinsäure* in Flocken, die unter dem Mikroscop feine Nadeln zeigen, aus; die Zusammensetzung der bei 100° im leeren Raum getrockneten Thujetinsäure entsprach der Formel $C_{28}H_{11}O_{13}$, = Thujetin $C_{28}H_{14}O_{16} - 3HO$. Die Thujetinsäure bildet sich auch, neben krystallisirbarem Zucker, bei der Zersetzung des Thujins durch Barytwasser in der Wärme, wohl indem des Thujin zuerst zu Zucker und Thujetin gespalten und dieses sofort zu Thujetinsäure wird. Bei Behandlung von Thujin mit heifsem Barytwasser in einer Wasserstoffgasatmosphäre löst sich das erstere anfangs mit dunkelgelber

Thuja occidentalis.

Färbung, dann entsteht ein orangegelber, bei fortgesetztem Kochen zuletzt rothgelb werdender Niederschlag; wird nach beendeter Zersetzung (nach mehrstündigem Kochen) Kohlensäure an der Stelle des Wasserstoffgases in die Flüssigkeit eingeleitet, der sich bildende gelbe, aus kohlens. und thujetins. Baryt bestehende Niederschlag von der Flüssigkeit (1) getrennt und nach dem Auswaschen mit Essigsäure behandelt, so bleibt Thujetinsäure ungelöst, welche, durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mittelst Wasser gereinigt und im leeren Raum bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{28}H_{11}O_{13}$ ergab.

Noch eine andere Art der Spaltung des Thujins ist nach Kawalier möglich, so dafs neben Zucker eine Substanz entsteht, die weniger Wasserstoff und Sauerstoff als das Thujetin und mehr als die Thujetinsäure enthält. Diese, als *Thujigenin* bezeichnete Substanz ist auch, in sehr kleiner Menge, in der Thuja occidentalis fertig gebildet enthalten. Die von dem Niederschlag *A* getrennte gelbe Flüssigkeit *B* (vgl. S. 513) gab mit basisch-essigs. Bleioxyd einen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser in Wasser zertheilt mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt wurde; die Flüssigkeit wurde sammt dem Schwefelblei zum Kochen erhitzt und heifst filtrirt, das Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure vom Schwefelwasserstoff befreit und im leeren Raume über Schwefelsäure concentrirt, wo sich Thujigenin in Flocken ausschied. Diese sind, einmal ausgeschieden, in Wasser sehr schwer löslich; sie bestehen aus mikroscopischen Nadeln. In Weingeist ist das Thujigenin löslich; die Lösung färbt sich auf Zusatz von Ammoniak grün, mit

(1) Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde durch Entfernen des Barytgehalts mittelst Schwefelsäure, Zusatz von einigen Tropfen basisch-essigs. Bleioxyds, Befreien des Filtrats vom Blei mittelst Schwefelwasserstoff und Verdunstenlassen der Flüssigkeit im Wasserbad ein süfs schmeckender, alle Reactionen des Zuckers zeigender syrupartiger Rückstand erhalten, der bald zu Krystallen, bei 100° getrocknet $C_{12}H_{12}O_{12}$, erstarrte.

Thuja occidentalis.

einem Stich ins Blaue. Dem bei 100° im leeren Raume getrockneten Thujigenin giebt Kawalier die Formel $C_{28}H_{12}O_{14}$ (der Kohlenstoffgehalt wurde etwas zu grofs, der Wasserstoffgehalt zu klein gefunden, nach Kawalier's Vermuthung vielleicht in Folge beginnenden Uebergangs in Thujetinsäure $C_{28}H_{11}O_{13}$). Die Entstehung des Thujigenins aus Thujin folgert Kawalier daraus, dafs, als er ein weingeistiges Decoct der Frondes Thujae so, wie S. 512 f. bei der Bereitung des Thujins angegeben, behandelte, die durch Zersetzung der mit einfach- und mit basisch-essigs. Bleioxyd hervorgebrachten Niederschläge erhaltenen Flüssigkeiten im leeren Raume über Schwefelsäure bis zur beginnenden Ausscheidung von Thujin und Thujetin verdunsten liefs, dann die von diesen Ausscheidungen getrennten Flüssigkeiten mit Salzsäure versetzt im Wasserbad erwärmte und sofort bei beginnender Trübung rasch abkühlte, ein bei der Abkühlung sich ausscheidender Körper erhalten wurde, der mit Thujigenin identisch war; Kawalier nimmt hier eine Spaltung des Thujins entsprechend der Gleichung: $C_{40}H_{22}O_{24} + 2HO = C_{28}H_{12}O_{14} + C_{12}H_{12}O_{12}$ an. — Das Thujigenin färbt sich bei der Einwirkung von Chloracetyl roth; als nach viertelstündigem Kochen des Thujigenins mit Chloracetyl, so dafs, was von dem letzteren verdampfte, condensirt zurückflofs, das Chloracetyl abdestillirt wurde, blieb ein in Weingeist leicht löslicher Rückstand; aus dieser Lösung fällte Wasser einen harzartigen Körper von der Zusammensetzung (nach dem Trocknen bei 100° im leeren Raum) $C_{32}H_{14}O_{16}$, Thujigenin, in welchem 1 H durch $C_4H_3O_2$ ersetzt wird.

Zur Untersuchung der in den grünen Theilen von Thuja occidentalis enthaltenen Gerbsäure wurde der Niederschlag, welcher durch einfach-essigs. Bleioxyd aus dem, von Wachs und Harz getrennten, wässerigen Rückstande des weingeistigen Decoctes erhalten wird, mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit sammt dem Schwefelblei erhitzt und heifs filtrirt, das, Thujin und die Gerbsäure ent-

haltende Filtrat krystallisiren gelassen, die von dem auskrystallisirten Thujin getrennte Mutterlauge zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit einer Mischung von wasserfreiem Alkohol und Aether ausgezogen, die filtrirte Lösung rasch im Wasserbade eingedampft, die zurückbleibende Säure zerrieben und über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet. Diese Säure erwies sich als identisch mit der von Kawalier in den Nadeln von Pinus sylvestris aufgefundenen *Pinitannsäure* (1) und ergab auch die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_8$. Bei der Zersetzung der aus Thuja occidentalis wie der aus Pinus sylvestris dargestellten Pinitannsäure in wässeriger Lösung durch Salz- oder Schwefelsäure bei 100° bildet sich ein in Wasser schwerlösliches rothes Product mit 58,2-58,5 pC. Kohlenstoff und 4,7 pC. Wasserstoff (nach dem Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure), während gleichzeitig ein löslicher, Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu Oxydul reducirender, sonst aber keine von den Eigenschaften des Zuckers zeigender Körper, mit 47,0 pC. Kohlenstoff und 5,8 pC. Wasserstoff, auftritt. Thuja occidentalis.

Kümmell's (2) Untersuchung des Holzes und der Rinde, des Stammes und der Wurzel von *Robinia pseudoacacia* ergab keine Resultate, über die hier zu berichten wäre. Robinia pseudoacacia.

(1) Jahresber. f. 1858, 575. Rochleder theilt noch Folgendes von neueren Resultaten der Untersuchungen Kawalier's über die in *Pinus sylvestris* enthaltenen Säuren mit. Auch bei der Behandlung der s. g. Oxypinotannsäure mit Schwefelsäure wurde neben dem rothen Zersetzungsproduct ein amorphes, mit Zucker keine Aehnlichkeit zeigendes zweites Product erhalten. Pinitannsäure ist im Frühjahre wie im Winter in den Nadeln enthalten; an der Stelle der, in den Nadeln im Winter früher gefundenen Oxypinotannsäure $C_{28}H_{13}O_{15}$ fand Kawalier aber im Frühjahr eine Säure $C_{28}H_{15}O_{13}$, die als *Tannopinsäure* bezeichnet wird. In der Rinde alter Bäume im Winter hatte er früher zwei als Pinicortannsäure und Cortepinitannsäure bezeichnete Säuren gefunden; in der Rinde jüngerer Bäume im Frühjahr fand er jetzt eine als *Tannecortepinsäure* benannte Säure, deren Zusammensetzung (nach dem Trocknen bei 100°) er durch die Formel $C_{28}H_{13}O_{12}$ ausdrückt. — (2) Arch. Pharm. [2] XCIII, 295.

Gratiola officinalis.

Walz hatte früher (1) als Bestandtheile des Krauts von *Gratiola officinalis* angeführt : Gratiolin, Gratiosolin, Gratiolacrin, fettes Oel, ein braunes Harz, Gerbsäure und eine, später als Antirrhinsäure bezeichnete Säure. Er legt jetzt (2) dem *Gratiolin* die Formel $C_{40}H_{34}O_{14}$ bei; durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werde dasselbe gespalten zu Zucker einerseits und *Gratioletin* $C_{34}H_{28}O_{10}$ (krystallisirbar, in Wasser und in Aether unlöslich) und *Gratioleretin* $C_{34}H_{28}O_6$ (harzartig, in Wasser unlöslich, in Aether löslich) andererseits. Das *Gratiosolin* sei $C_{46}H_{42}O_{25}$, leicht durch Säuren und Alkalien (auch durch Bleioxyd) spaltbar zu Zucker und einer in Wasser löslichen, durch Gerbsäure fällbaren Substanz, dem *Gratiosoletin* $C_{40}H_{34}O_{17}$, welches letztere wiederum bei dem Kochen mit verdünnten Säuren zu Zucker und einem harzartigen Gemenge von in Aether löslichem *Gratiosoleretin* $C_{34}H_{26}O_9$ und in Aether unlöslichem *Hydrogratiosoleretin* $C_{34}H_{28}O_{11}$ zerfalle. Wir verweisen bezüglich der näheren Angaben über diese Substanzen auf die Abhandlung, und erwähnen nur noch, dafs Walz die früher als *Gratiolacrin* benannte Substanz jetzt als ein Gemenge erkannte, als dessen Bestandtheile er ein als *Gratioloïn* bezeichnetes Fett und verschiedene Harze unterscheidet.

Convallaria majalis.

Zur Darstellung des in den Maiblumen enthaltenen krystallisirbaren *Convallarins* und des Bitterstoffs derselben, des *Convallamarins*, extrahirt Walz (3) die während der Blüthe oder nach dem Verblühen mit der Wurzel gesammelte, getrocknete Pflanze mit Alkohol von 0,84 sp. G., schüttelt die grüne Tinctur mit basisch-essigs. Bleioxyd, befreit die filtrirte Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei und destillirt den Weingeist aus dem Filtrat ab;

(1) Jahresber. f. 1851, 569. — (2) N. Jahrb. Pharm. X, 65; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 7; Chem. Centr. 1858, 689. — (3) N. Jahrb. Pharm. X, 145; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 259.

bei dem Erkalten des Rückstandes bilden sich Krystalle von Convallarin, die mittelst Aether von Harz und Chlorophyll befreit werden; die Mutterlauge von diesen Krystallen wird mit Wasser behandelt (wo sich eine convallarinhaltige harzartige Masse ausscheidet), die wässerige Lösung mit Thierkohle digerirt (diese nimmt auch, durch siedenden Alkohol ausziehbares, Convallarin auf), dann aus ihr mittelst Gerbsäure das Convallamarin gefällt. — Das *Convallarin* krystallisirt in geraden rectangulären Säulen, ist in Wasser kaum löslich, ertheilt ihm aber die Eigenschaft beim Schütteln stark zu schäumen und kratzend zu schmecken, ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; Walz giebt ihm die Formel (nach dem Trocknen bei 100°) $C_{34}H_{31}O_{11}$; es zerfalle bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren zu Zucker und in Aether löslichem *Convallaretin* $C_{28}H_{26}O_{6}$. Das *Convallamarin*, aus der Gerbsäureverbindung abgeschieden, ist ein weifses, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in Aether fast unlösliches, stark bitter, hintennach süfslich und eigenthümlich schmeckendes Pulver; Walz giebt dieser Substanz (nach dem Trocknen bei 100°) die Formel $C_{46}H_{44}O_{24}$; in wässeriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt spalte sie sich zu Zucker und (sich in krystallinischen Flimmern ausscheidendem, bei dem Kochen zu harzartiger Masse werdendem) *Convallamaretin* $C_{40}H_{36}O_{16}$. Bezüglich der specielleren Angaben über diese Substanzen verweisen wir auf die Abhandlung. — Die Maiblumen enthalten auch noch ein fettes Oel, Farbstoffe, ein braunes Harz u. a. Convallaria majalis.

J. B. Enz (1) untersuchte die *Veronica officinalis* (das im Juni gesammelte blühende Kraut); als darin enthaltene organische Substanzen führt er an: eisengrünende Gerbsäure, Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure, Essigsäure, Veronica officinalis.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 182; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 498.

Milchsäure, krystallinische Fettsäure, saures Weichharz, rothen Farbstoff, Chlorophyll, Wachs, fettes Oel, flüchtiges Oel, Bitterstoff, scharfen Stoff, gährungsfähigen Zucker, Mannit, Eiweifs, Gummi.

Melampyrum nemorosum.

Die Resultate einer Abhandlung von W. Eichler (1) über das in dem Kraut von *Melampyrum nemorosum* L. enthaltene *Melampyrin* sind, nach einer früheren Veröffentlichung dieses Chemikers, bereits in den Jahresber. f. 1856, S. 665 aufgenommen worden.

Ziziphus sativa.

Latour glaubt aus seiner, uns nur durch P. Blondeau's Bericht (2) bekannt gewordenen, Untersuchung des Holzes und des Extracts von (in Algier cultivirtem) *Ziziphus sativa* schliefsen zu können, der wässerige Extract desselben enthalte *1*) eine krystallisirbare Substanz, die Ziziphinsäure, *2*) eine unkrystallisirbare Gerbsäure, die Ziziphotannsäure, *3*) Eisen- und Kalksalze, und *4*) etwas Zucker; Alkohol nehme aus dem Holz einen als Erythro-Ziziphin-Substanz bezeichneten rothen Farbstoff auf; in dem ätherischen Extract des Holzes seien Erythro-Ziziphinsäure, Ziziphinsäure und Ziziphotannsäure, ferner auch ein gelbes Fett enthalten.

Samadera indica.

Nach einer Untersuchung der Früchte und der Rinde von *Samadera indica* Gaertn., welche ein in der uns vorliegenden Uebersetzung (3) der Abhandlung nicht genannter holländischer Chemiker ausführte, enthalten diese Theile der genannten (auf Java vorkommenden) Pflanze einen als *Samaderin* bezeichneten, höchst intensiv bitter schmeckenden Stoff. Zur Darstellung desselben wird der wässerige Auszug der Rinde und Früchte zur Extractconsistenz abgedampft, der Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol behandelt, das hierbei ungelöst bleibende Samaderin durch

(1) Bulletin de la société imp. des naturalistes de Moscou, 1857, 175. — (2) J. pharm. [3] XXXIII, 418. — (3) Arch. Pharm. [2] XCVI, 265; Chem. Centr. 1859, 90; Chem. Gaz. 1859, 143.

Auflösen in Wasser und Behandeln der Lösung mit Thierkohle rein erhalten. Es ist glänzend weifs, blätterig krystallinisch, beim Erhitzen schmelzend und dann verkohlend, leichter löslich in Wasser als in Alkohol zu neutral reagirenden Flüssigkeiten. Durch Salpetersäure und Salzsäure wird es gelb gefärbt, während auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure sogleich intensive rothviolette Färbung auftritt, die nachher verschwindet (dann bleibt eine Masse federartiger irisirender Krystalle). — Die Früchte enthalten übrigens 34,26 pC. Oel, 2,73 Asche; die Rinde 1,41 pC. Fett, 7,93 Asche.

E. Witting (1) fand im Zuckertang (*Fucus saccharinus* L.; die Pflanze wurde mit destillirtem Wasser abgespült untersucht) Mannit, Dextrin, grünen und braunen Farbstoff, einen harzigen Körper, Eiweifs, Cellulose, und einen noch nicht näher zu characterisirenden, weder wie Gummi noch wie s. g. Pflanzenschleim sich verhaltenden Körper; 100 Th. der lufttrockenen Pflanze gaben 10 Th. Asche, in welcher gefunden wurden : Fucus saccharinus.

KJ	NaCl	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	PO_5	SO_3	CO_2	Summe
0,94	0,66	9,50	16,19	16,71	10,96	0,80	1,59	18,07	24,35	99,77.

Walz hat mehrere Mittheilungen über die Bestandtheile der Wurzel von *Bryonia alba*, namentlich den darin enthaltenen, als *Bryonin* bezeichneten Bitterstoff gemacht. Seiner ersten Mittheilung (2) entnehmen wir nur, dafs er aus den von Andern und von ihm selbst angestellten Versuchen folgert, in der Bryonia finden sich als characteristische Bestandtheile *1*) Bryonin, ein in Aether unlöslicher, in Alkohol und Wasser löslicher Bitterstoff, *2*) ein krystallisirbarer, in wasserfreiem Alkohol unlöslicher Körper, *3*) ein in Aether löslicher und *4*) ein in Aether unlöslicher harzartiger Körper. — Aus einer späteren Mittheilung (3) führen wir Wurzel von Bryonia alba.

(1) J. pr. Chem. LXXIII, 132; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 485. — (2) N. Jahrb. Pharm. IX, 66. — (3) N. Jahrb. Pharm. IX, 217; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 550; Arch. Pharm. [2] XCVI, 150; Chem. Centr. 1859, 5.

Wurzel von Bryonia alba. an, dafs nach Walz' weiteren Versuchen in dem in Wasser löslichen Theil des durch Weingeist aus den Wurzeln von Bryonia alba Ausziehbaren vorzugsweise enthalten seien : viel *Bryonin*, wenig *Bryonitin* (ein krystallisirbarer Körper), in Aether lösliches gelbes Harz und braunes Fett, in Alkohol und Wasser löslicher Farbstoff; in dem in Wasser unlöslichen Theil hingegen : wenig Bryonin, mehr Bryonitin, in Aether lösliches gelbes Harz und braunes Fett, und in Alkohol löslicher Farbstoff. Bezüglich der nicht wohl im Auszug wiederzugebenden Versuche von Walz, diese Substanzen von einander zu trennen und namentlich das Bryonin und Bryonitin in reinerem Zustande darzustellen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen, und erwähnen nur noch, dafs Walz die Zusammensetzung des bei 100^0 getrockneten Bryonins durch $C_{96}H_{80}O_{38}$ ausdrückt, und dafs nach ihm das Bryonin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Aufnahme von $4HO$ gespalten wird zu Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$, *Bryoretin* $C_{42}H_{35}O_{14}$ (in Wasser unlöslich, in Aether löslich) und *Hydrobryotin* $C_{42}H_{37}O_{16}$ (in Wasser und in Aether unlöslich, in Alkohol löslich).

Wurzel von Rumex obtusifolius. Aus der Wurzel von *Rumex obtusifolius* (*Radix lapathi acuti* der Officinen) hatten Buchner und Herberger (1) eine Substanz in sehr unreinem Zustande dargestellt und als *Lapathin* benannt, die Geiger (2) dann in reinem Zustande aus der Wurzel von *Rumex patientia* und aus der von *Rumex obtusifolius* darstellte und als *Rumicin* bezeichnete. Geiger machte bereits auf die nahe Verwandtschaft oder wahrscheinliche Identität des Rumicins mit dem von ihm als Rhabarberin bezeichneten Bestandtheil der Rhabarberwurzel aufmerksam; dieser letztere wurde durch Schlofsberger und Döpping (3) als identisch mit der Chrysophansäure nachgewiesen. Nach Thann (4) ist auch das

(1) Repert. Pharm. XXXVIII, 337. — (2) Ann. Ch. Pharm. IX, 304. — (3) Ann. Ch. Pharm. L, 196. — (4) Wien. Acad. Ber. XXXI, 26; Ann. Ch. Pharm. CVII, 324; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 795; Anzeige der Resultate J. pr. Chem. LXXV, 247.

Rumicin mit der Chrysophansäure identisch. - Zur Darstellung des Rumicins befolgte Thann eine der von Riegel (1) angegebenen Methoden; aus dem ätherischen Auszug der Wurzeln von *Rumex obtusifolius* wurde der Aether bis auf einen geringen Rückstand abdestillirt, die beim Erkalten desselben sich abscheidende dunkelgelbbraune Masse abfiltrirt, mit wenig Aether abgespült, zwischen Fliefspapier getrocknet, dann mit 90procentigem Alkohol ausgekocht und die bei dem Erkalten des Filtrats sich ausscheidende schmutziggrüne körnige Masse wiederholt in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt; das Rumicin wurde so als ein dunkelgelber flockiger, noch unreiner Körper erhalten, und zur letzten Reinigung (nach dem von Rochleder und Heldt für die Chrysophansäure angegebenen Verfahren) mit einer Mischung von Ammoniak und schwachem Weingeist behandelt, die filtrirte Lösung mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure neutralisirt, der gelbe Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und mit ihm dieselbe Operation wiederholt, der zuletzt erhaltene Niederschlag getrocknet, dann aus Alkohol und zuletzt aus Aether durch langsames Verdunsten krystallisirt. So gereinigt war das Rumicin eine hellgoldbraune, metallisch-glänzende krystallinische Masse, welche eine der von Gerhardt (2) für die Chrysophansäure vorgeschlagenen Formel $C_{14}H_{10}O_4$ entsprechende Zusammensetzung ergab; Thann erörtert, unter welchen Correctionen auch die von Rochleder u. Heldt und von Schlofsberger u. Döpping ausgeführten Analysen der Chrysophansäure (diese wurden früher durch die empirische Formel $C_{10}H_8O_3$ ausgedrückt) mit Gerhardt's Formel übereinstimmen. Auch die Reactionen des Rumicins sind ganz die der Chrysophansäure.

Wurzel von Rumex obtusifolius.

Luca (3) fand, in Fortsetzung seiner Untersuchungen (4) über die in der Wurzel von *Cyclamen Europaeum* enthal-

Wurzel von Cyclamen Europaeum.

(1) Jahrb. pr. Pharm. IV, 72, 129. — (2) Traité de chim. org. III, 788. — (3) Compt. rend. XLVII, 295, 328; Instit. 1858, 269; J. pharm. [3] XXXIV, 353; Cimento VIII, 182. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 518.

tenen Substanzen, dafs sich aus den Wurzelknollen dieser Pflanze auch Mannit erhalten läfst. Weiter giebt er noch bezüglich des Einflusses des Lichtes auf die früher als *Cyclamin* beschriebene Substanz an, dafs in einer in eine Glasröhre eingeschlossenen wässerigen Lösung von Cyclamin sich im Lichte mit der Zeit ein amorpher weifser Körper ausscheidet, welcher sich bei gelinder Erwärmung wieder löst, während bei stärkerer Erhitzung die Flüssigkeit in Folge des Coagulirens des Cyclamins wieder trübe wird. Endlich hat er noch Mittheilungen gemacht über die Umstände, unter welchen sich in einer wässerigen Lösung des Cyclamins oder auf trockenem Cyclamin in feuchter Luft eine, von Montagne beschriebene und als *Hygrocrocis cyclaminae* benannte, rothe Alge bildet.

Wurzel von Arum maculatum.

Nach J. B. Enz (1) enthalten 1000 Th. frischer Wurzelknollen von *Arum maculatum* : in den ätherischen Auszug übergehend, 24 Th. betragend, fettes nicht trocknendes Oel, gährungsfähigen Zucker, Saponin, einen flüchtigen scharfen Stoff; in den weingeistigen Auszug übergehend, 40 Th. betragend, gährungsfähigen Zucker, Saponin, Harz; in den kalten wässerigen Auszug übergehend, 28 Th. betragend, Pflanzenschleim, Gummi, Eiweifs, phosphors. Kalksalze; ferner 272 Th. Stärkmehl, 52 Holzfaser, 584 Wasser.

Rinde von Aesculus hippocastanum.

Nach Stokes (2) zeigen die Decocte der Rinden der verschiedenen Arten von *Aesculus* und ebenso die der Rinden des nahe verwandten Genus *Pavia* alle starke Fluorescenz; doch erscheint das Fluorescenz-Licht im Allgemeinen bei den Aesculus-Arten mehr blau, bei den Pavia-Arten mehr blaugrün. Nach Stokes scheint in allen diesen Rinden neben Aesculin, dessen Lösung himmelblau fluorescirt, noch eine andere krystallisirbare, dem Aesculin sehr ähnliche Substanz in verschiedenem Mengenverhältnifs enthalten zu

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 27. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XI, 17.

sein, deren Lösung blaugrün fluorescirt. Letztere Substanz nennt Stokes *Paviin*, und nach seinen, in Beziehung auf das Chemische noch sehr unvollständigen Angaben wäre sie aus der Roſskastanienrinde mittelst Aether, in welchem das Aesculin viel weniger löslich ist, ausziehbar.

Rinde von Prunus Mahaleb.

Kittel (1) untersuchte die Rinde des Weichselholzes; er fand darin Chlorophyll, Fett, Harz, Wachs, Zucker, eisengrünende Gerbsäure, indifferenten Bitterstoff, Phlobaphen, Gummi, Albumin, Cumarin (2), Stärkmehl, Pectin, oxals. Kalk. Die bei 100° getrocknete Rinde ergab 11,2 pC. Asche, und letztere die procentische Zusammensetzung :

KO *)	CaO	MgO	Fe_2O_3	Cl	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
6,79	49,20	3,44	0,23	0,04	0,01	0,20	0,90	39,19

*) mit wenig Natron.

Rinde von Caïl-Cedra.

E. Caventou (3) hat seine Untersuchung der am Senegal als Fiebermittel gebrauchten Rinde von *Caïl-Cedra* (von *Khaya Senegalensis* oder *Swietenia Senegalensis*) fortgesetzt. Den früher (4) erhaltenen Resultaten fügt er Angaben hinzu bezüglich der Darstellung des als *Caïl-cedrin* bezeichneten Bitterstoffs (u. a., daſs derselbe sich dem wässerigen Auszug der Rinde nach dem Concentriren desselben mittelst Chloroform entziehen läſst), und daſs diese nur in Extractform oder nach dem Trocknen als harzartige Masse erhaltene Substanz enthalte 64,9 pC. C, 7,6 H und 27,5 O.

Blätter von Arctostaphylos uva ursi.

Kawalier (5) hatte aus den Blättern der Bärentraube einen als *Arbutin* bezeichneten krystallisirbaren Bitterstoff dargestellt, dessen Zusammensetzung er durch $C_{32}H_{22}O_{19} + 2HO$ ausdrückte und welcher sich bei der Einwirkung von

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 12. — (2) Kittel betrachtet das Cumarin als die der Weichselrinde den Geruch verleihende Substanz. Wittstein (Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 18), welcher indessen anerkennt, daſs Kittel's Versuche den Gehalt der Rinde von Prunus Mahaleb an Cumarin noch zweifelhaft lassen, gab eine Zusammenstellung über das Vorkommen des Cumarins im Pflanzenreich. — (3) J. pharm. [3] XXXIII, 123; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 51. — (4) Jahresber. f. 1849, 480. — (5) Jahresber. f. 1852, 683.

Blätter von Arctostaphylos uva ursi.

Emulsin zu *Arctuvin* $C_{20}H_{10}O_7$ und Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ spalte. Strecker (1) hat jetzt das Arbutin und seine Umwandlungsproducte einer erneuten Untersuchung unterworfen. Er stellte das Arbutin dar durch Fällen des wässerigen Decocts der Bärentraubenblätter mit basisch-essigs. Bleioxyd, Concentriren der mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreiten Flüssigkeit, Umkrystallisiren der daraus sich abscheidenden Krystalle unter Zusatz von Thierkohle. Die so erhaltenen farblosen seideglänzenden Nadeln zeigten die von Kawalier für das Arbutin angegebenen Eigenschaften; auch die procentische Zusammensetzung der entwässerten (bei 100° getrockneten oder bei 170° geschmolzenen) Substanz wurde nahezu so, wie von Kawalier, gefunden. Strecker giebt dem krystallisirten Arbutin die Formel $C_{24}H_{16}O_{14} + HO$ (das Wasser entweicht bei 100°). Kocht man Arbutin längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält die Flüssigkeit das Vermögen, Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu reduciren; Aether entzieht ihr dann einen krystallisirbaren, mit Kawalier's Arctuvin identischen Körper, welcher Hydrochinon $C_{12}H_6O_4$ ist. Die Spaltung des Arbutins zu Hydrochinon und Traubenzucker erfolgt entsprechend der Gleichung : $C_{24}H_{16}O_{14} + 2HO = C_{12}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}$. Strecker macht darauf aufmerksam, dafs diese Spaltung der des Salicins $C_{26}H_{18}O_{14}$ zu Saligenin $C_{14}H_8O_4$ und Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ ganz entsprechend ist und die Zusammensetzung des Arbutins sich von der des Salicins, und ebenso die des Hydrochinons von der des Saligenins um C_2H_2 unterscheidet; er discutirt die Frage, ob hier Homologie anzunehmen sei, und stellt die vom Arbutin und die vom Salicin sich ableitenden Reihen entsprechender Substanzen, soweit diese bekannt sind, zu-

(1) Aus d. Anzeigen der Acad. d. Wissensch. zu München, Nr. 69 in Ann. Ch. Pharm. CVII, 228; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 488; Chem. Centr. 1858, 826; Ann. ch. phys. [3] LIV, 314; Rép. chim. pure I, 67.

sammen (das Chinon $C_{12}H_4O_4$ entspräche der salicyligen Säure $C_{14}H_6O_4$); er hebt hervor, wie leicht-darzustellende Glieder der einen Reihe in der anderen fehlen, und wie den Formeln nach sich entsprechende Glieder der beiden Reihen so bedeutende Verschiedenheiten in dem chemischen Verhalten zeigen können, dafs eine Homologie derselben nicht wahrscheinlich ist. — Ueber das Verhalten des Arbutins macht Strecker weiter noch folgende vorläufige Mittheilungen. Mit Braunstein und Schwefelsäure bildet es leicht Chinon und Ameisensäure. Beim Einleiten von Chlorgas färbt sich eine wässerige Arbutinlösung sogleich gelb oder roth, und nach einiger Zeit scheiden sich gelbe glänzende Krystallblätter ab, welche geschlortes Chinon — ein Gemenge von $C_{12}H_2Cl_2O_4$ und $C_{12}H_3ClO_4$, vielleicht auch höher gechlorter Verbindungen — sind. Bei Einwirkung von Salpetersäure giebt das Arbutin eine in goldgelben Nadeln krystallisirende Substanz, welche in Alkohol und in Wasser, wenig in Aether, in Kali mit tief rother Farbe löslich ist; diese Substanz ist ein Nitrokörper, der beim Kochen mit Säuren zu Zucker und einer in Aether leicht löslichen krystallisirbaren Substanz, vermuthlich Nitrochinon oder Nitrohydrochinon, wird; letztere Substanz löst sich in Ammoniak mit prächtig purpurvioletter Farbe, und die Lösung hinterläfst beim Verdampfen rothe, im reflectirten Licht metallartig goldgrün glänzende Krystalle.

Blätter von Arctostaphylos uva ursi.

Blätter von Paris quadrifolia.

Delffs(1) hat das von Walz(2) in den Blättern von *Paris quadrifolia* aufgefundene *Paridin* analysirt. Die von Walz dargestellte Substanz wurde durch wiederholtes Auflösen in kaltem verdünntem Weingeist und Krystallisirenlassen durch freiwilliges Verdunsten der Lösung gereinigt; sie bildete dann seideglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln und ergab bei 100° getrocknet eine der Formel

(1) N. Jahrb. Pharm. IX, 25; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 209. — (2) Jahrb. Pharm. V, 284; VI, 10.

$C_{24}H_{14}O_7$ entsprechende Zusammensetzung; die lufttrockenen Krystalle enthalten noch 2HO. Delffs bemerkt, dafs die von Walz an dem Paridin bei dem Schmelzen desselben wahrgenommene dunkelblaue Färbung dem reinen Paridin nicht zukommt.

[illegible]

Zur Reindarstellung des *Digitalins* brachte Delffs das von Walz dargestellte unreine Digitalin (eine schwach gelbliche, in Alkohol verhältnifsmäfsig leicht lösliche Substanz) mit so viel kaltem 70procentigem Alkohol zusammen, dafs das Gemisch die Consistenz eines dünnen Brei's annahm, liefs diesen auf einem Filter abtropfen, wusch das Rückständige mit Alkohol von derselben Stärke bis die Flüssigkeit ungefärbt ablief, löste das noch auf dem Filter Befindliche in siedendem 80- bis 85procentigem Alkohol und filtrirte heifs; bei dem Erkalten des Filtrats schied sich das Digitalin fast vollständig in einer aus mikroscopischen rundlichen Körnern bestehenden Masse ab, welche bei 100° getrocknet eine durch die Formel $C_{22}H_{19}O_9$ ausdrückbare Zusammensetzung ergab (das im lufttrockenen Digitalin noch enthaltene Wasser scheint nur hygroscopisches zu sein). Bei dem Kochen des Digitalins mit verdünnter Salzsäure ging, sehr langsam, eine Substanz in Lösung über, welche Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirt (1); ein festes Nebenproduct schied sich dabei nicht aus.

Walz (2) fand, dafs das von ihm in der früheren Weise dargestellte Digitalin (3) ein Gemenge verschiedener Substanzen ist. Reiner Aether entzieht demselben den harzartigen, scharf-bitter schmeckenden, als Digitalacrin bezeichneten Körper; bei dem Behandeln des in Aether Unlöslichen mit Wasser bleibt ein Rückstand, aus welchem in der eben angegebenen Weise reines Digitalin dargestellt werden kann, und in wässerige Lösung geht ein durch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 699. — (2) N. Jahrb. Pharm. IX, 302. — (3) Vgl. seine früheren Resultate im Jahresber. f. 1851, 567 f.

Blätter der Digitalis purpurea.

Gerbsäure fällbarer, in Alkohol vollständig löslicher Körper, das Digitasolin. — Das *Digitasolin*, eine gelblichweifse amorphe Masse, ergab jetzt, im Luftbade vollständig ausgetrocknet, eine durch die Formel $C_{56}H_{48}O_{28}$ ausgedrückte Zusammensetzung. Wird seine wässerige Lösung nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so trübt sie sich, und in Lösung geht eine Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Substanz; der sich ausscheidende Körper hinterbleibt bei dem Verdunsten seiner alkoholischen Lösung (nach dem Entfärben derselben durch Digeriren mit basisch-essigs. Bleioxyd) als eine blumenkohlartige Masse, die in Aether theilweise löslich ist; Walz benennt das in Aether Lösliche (eine bei 60° schmelzende gelblichweifse Masse) als *Digitaliretin* und giebt ihm die Formel $C_{32}H_{26}O_6$, das in Aether Unlösliche (eine gelbliche, in Alkohol lösliche, bei 100° unverändert bleibende, bei höherer Temperatur schmelzende Masse) als *Paradigitaletin* und giebt ihm die Formel $C_{44}H_{34}O_{14}$. — Das *Digitalin* wird, in Wasser suspendirt welchem etwas Schwefelsäure zugesetzt wird, nur bei vielstündigem Erhitzen vollständig zersetzt; das jetzt Ausgeschiedene ist nach Walz Digitaliretin und Paradigitaletin, während gleichzeitig eine Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Substanz gebildet wurde. Walz ist der Ansicht, der bis dahin als Digitasolin bezeichnete Körper $C_{56}H_{48}O_{28}$, aus welchem durch Austreten von $C_{12}H_{10}O_{10}$ Digitalin $C_{44}H_{38}O_{18}$ und dann durch Austreten von $C_{12}H_{12}O_{12}$ Digitaliretin $C_{32}H_{26}O_6$ entstehe (gleichzeitig gehe etwas Digitalin durch Austreten von 4HO in Paradigitaletin $C_{44}H_{34}O_{14}$ über), sei besser als Digitalin zu benennen und der bis dahin Digitalin genannte Körper, $C_{22}H_{19}O_9$ oder richtiger $C_{44}H_{38}O_{18}$, besser als Digitaletin. — Aus dem in Aether löslichen Theil des käuflichen Digitalins, dem *Digitalacrin*, können nach Walz, nach dem Digeriren desselben mit Wasser, Auswaschen mit schwach-ammoniakhaltigem Wasser und mit kaltem Alkohol und Lösen in siedendem Alkohol, perlmutterglänzende weifse Blättchen erhalten werden[1], die aus mikroscopischen schief-

rhombischen Säulen bestehen und bei 100° getrocknet eine der Formel $C_{22}H_{22}O_{4}$ entsprechende Zusammensetzung ergaben. Bezüglich der Einzelnheiten dieser Untersuchung und weiterer noch von Walz, namentlich über andere im rohen Digitalacrin enthaltene Substanzen, gemachter Angaben (1) verweisen wir auf die Abhandlung; ebenso bezüglich der nicht wohl im Auszug zu gebenden Mittheilungen Desselben über die beste Darstellung des als Digitalin bezeichneten Präparats (2).

Blätter von Rhus Toxicodendron. Khittel (3) untersuchte die Blätter des Giftsumachs, und fand darin Chlorophyll, Wachs, Fett, Harz, Zucker, Albumin, Gummi, Pectin, Stärkmehl, eisengrünende Gerbsäure, Oxalsäure, einen eigenthümlichen indifferenten Körper, und als giftigen Bestandtheil ein flüchtiges Alkaloïd. Die lufttrockenen Blätter gaben 7,30, die bei 100° getrockneten 7,91 pC. Asche, und in 100 Th. der letzteren wurden gefunden :

KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cl	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
25,81	0,04	21,59	6,45	0,49	2,35	1,54	3,98	11,57	6,86	18,43	99,11.

Maulbeerblätter. Karmrodt (4) schliefst aus Analysen, welche er mit, unter verschiedenen Umständen gewachsenen, Maulbeerblättern und den Bodenarten, auf denen sie wuchsen, anstellte : dafs die auf gedüngtem Boden gewachsenen Blätter mehr stickstoffhaltige Nährstoffe enthielten, als die auf ungedüngtem Boden gewachsenen, und dafs Blätter, welche in der Sonne vegetirten, besonders mehr Trockensubstanz im Allgemeinen und auch mehr Mineralbestandtheile enthielten, als solche, welche im Schatten wuchsen.

Blüthen von Berberis vulgaris. A. Ferrein (5) fand in den Berberitzenblüthen, aufser allgemeiner verbreiteten Bestandtheilen, wie Chlorophyll, Wachs, Zucker, Gummi, noch ein flüchtiges Oel, eisenbraun-

(1) Auch noch N. Jahrb. Pharm. X, 324. — (2) N. Jahrb. Pharm. X, 319. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 348. — (4) Aus Wilda's landwirthsch. Centralbl. 1856, 261 in Chem. Centr. 1858, 817. — (5) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 527.

grünende Gerbsäure, Berberin und wahrscheinlich Oxyacanthin. Das Berberin betrachtet er als die Ursache der gelben Farbe dieser Blüthen.

Nach J. B. Enz' (1) Untersuchung der Blüthen des Seidelbastes enthalten dieselben wie die Rinde den krystallisirbaren Bitterstoff (Daphnin); die übrigen Bestandtheile sind : wohlriechendes flüchtiges Oel, Spuren von eisengrünender Gerbsäure, Wachs, Fett, grünes scharfes Weichharz, Schleimzucker, rother Farbstoff, pflanzensaure Kali- und Kalksalze, Pflanzenschleim (Bassorin), stickstoffhaltige Materie, Eiweifs, Pflanzenfaser. Blüthen von Daphne Mezereum.

Walz (2) fand in dem weingeistigen Auszuge der Coloquinten : *1*) *Colocynthin* (Coloquintenbitter), *2*) einen krystallisirbaren, in wasserfreiem Alkohol unlöslichen, in Aether löslichen Körper, *3*) eine gelbe, bittere, in Aether und wasserfreiem Alkohol lösliche, anscheinend krystallisirbare Substanz, *4*) eine ebenfalls in Aether und Alkohol lösliche amorphe gelbe Substanz, *5*) eine gelbe bittere, in Aether unlösliche Substanz und *6*) eine braune, in Aether unlösliche Substanz. — Eine weitere Mittheilung (3) von Walz betrifft die Reindarstellung der für die Coloquinten characteristischen Bestandtheile derselben. Durch 4- bis 5maliges Ausziehen der zerkleinerten Coloquinten mit Alkohol von 0,840 sp. G., Abdestilliren des Weingeistes aus dem Extract und Eindampfen des Rückstandes, Behandeln des Abdampfrückstandes mit kaltem Wasser, Trennen der entstehenden wässerigen Lösung *A* vom Unlöslichen *B*, Fällen der Lösung *A* mit einfach- und dann mit basisch-essigs. Bleioxyd, Befreien des Filtrats von Blei mittelst Schwefelwasserstoff, Fällen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit mit Gerbsäure, Erwärmen der Flüssigkeit sammt dem Niederschlage, so dafs dieser zu einer harzartigen Masse Früchte von Cucumis Colocynthis.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 23. — (2) N. Jahrb. Pharm. IX, 16. — (3) N. Jahrb. Pharm. IX, 225; Arch. Pharm. [2] XCVI, 141; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 558.

Früchte von Cucumis Colocynthis. zusammenballt, Auswaschen der letzteren mit Wasser, Lösen derselben (noch feucht) in Alkohol, Ausfällen der Gerbsäure aus der Lösung mittelst basisch-essigs. Bleioxyds, Digeriren des (erst von Blei befreiten) Filtrats mit Thierkohle, Verdunstenlassen der jetzt goldgelben Flüssigkeit, Auswaschen des zerriebenen Verdunstungsrückstandes mit wasserfreiem Aether erhalte man (als das in Aether Unlösliche) reines *Colocynthin*; durch Ausziehen des Unlöslichen *B* mit Aether, Digeriren der braunen Lösung mit Thierkohle, Abdestilliren des Aethers, Behandeln des trockenen Rückstandes mit wasserfreiem Alkohol erhalte man, in Form sich ausscheidender weifser, sehr feiner Krystalle, das *Colocynthitin* (letzteres bilde mikroscopische schief-rhombische Prismen, sei fast unlöslich in kaltem, löslich in heifsem wasserfreiem Alkohol, aus welcher Lösung es sich aber nach dem Erkalten nur theilweise ausscheide). Bezüglich der Darstellung der anderen in den Coloquinten enthaltenen Substanzen verweisen wir auf die Abhandlung. Nach Walz ist das Colocynthin $C_{56}H_{42}O_{23}$; bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfalle es zu Zucker und einem in Wasser unlöslichen, in Aether löslichen Körper, dem *Colocynthein* $C_{44}H_{32}O_{13}$. — Die Samen der Coloquinten ergaben nur wenig Colocynthitin; sie enthalten, aufser den oben aufgezählten Bestandtheilen des Markes, auch ein mildes fettes Oel.

Früchte von Hyaenanche globosa. J. B. Henkel (1) untersuchte die Früchte der zu den Euphorbiaceen gehörigen *Hyaenanche globosa* Lamb. Nach seinen Untersuchungen enthält das Pericarpium dieser Früchte ein sehr scharfes tetanisches, in seiner Wirkung dem Strychnin und den in diese Gruppe gehörigen Giften am ähnlichsten sich verhaltendes Gift; der giftige Körper ist eine unkrystallisirbare, in Wasser und in Weingeist leicht lösliche organische Substanz, welche weder basische noch

(1) Arch. Pharm. [2] XCIV, 16; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 459.

saure Eigenschaften hat, ihrer Lösungsverhältnisse wegen aber nicht den Harzen zugezählt werden kann. Die Fruchtschalen enthalten im Mittel vieler Einzelbestimmungen 9,40 pC. Wasser, 5,36 Gyps, Kalk, Kali, Chlor, 2,52 Wachs und Chlorophyll, 9,64 Gerbsäure, 5,64 Harz, 15,15 Stärkmehl, Gummi, Zucker, 3,90 firnifsartige, in Wasser und in Weingeist lösliche Substanz, 36,00 Holzfaser, endlich noch Oxalsäure und Körper, die durch concentrirte Salzsäure und Kalilauge ausziehbar sind. Die Samen gaben an Aether 41,06 pC. grüngelbes fettes Oel, dann an Alkohol 24,13 pC. fast schwarzes, sprödes, dem Kino ähnliches Harz ab; sie enthielten 10,7 pC. unorganische Substanzen.

Früchte von Juglans regia.

A. Vogel d. j. und Reischauer (1) geben für die Darstellung des von ihnen in den Wallnufsschalen aufgefundenen (2), mit Ammoniak bei Luftzutritt sich intensiv roth färbenden, jetzt als *Nucin* benannten eigenthümlichen Körpers folgendes Verfahren an. Der ätherische Auszug der frisch abgelösten Fruchtschalen wird mit vollkommen neutraler Lösung von salpeters. Kupferoxyd bis zum Eintreten rein blutrother Färbung versetzt, die ätherische Flüssigkeit abgegossen und filtrirt, und dann vorsichtig Salpetersäure (unter Vermeidung eines Ueberschusses derselben) zugesetzt bis die rothe Farbe ins Blaugrüne umgewandelt ist, wo das Nucin in Freiheit gesetzt wird, das sich nun mit rein gelber Farbe in Aether löst; bei dem Verdunsten dieser ätherischen Lösung über Schwefelsäure wird das Nucin rein gelb erhalten. Der Verdunstungsrückstand der über dem salpeters. Kupferoxyd stehenden, neben Nucin noch fremde Substanzen enthaltenden, ätherischen Schichte giebt, wenn mit Quarzsand gemischt (nicht über 90°) erhitzt, ein aus Nadeln oder Krystallblättchen bestehendes Sublimat von reinem Nucin. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist noch nicht untersucht.

(1) Im Ausz. N. Repert. Pharm. VII, 1. Heft in N. Jahrb. Pharm. IX, 328; J. pr. Chem. LXXIII, 319; Chem. Centr. 1858, 548. — (2) Jahresber. f. 1856, 698.

[illegible] Nach [illegible] (1) enthalten die Datteln aus 85 pC. Fruchtfleisch, 11 pC. Kern und 4 Schale, und zwar sind in den vom Kern befreiten Datteln enthalten: 30 pC. Wasser, 31,2 Zucker, 22,3 wässerigen, 1 pC. Stickstoff enthaltender [illegible], 4,5 Pectin mit pectinsaurem Salz, 1,3 Cellulose, 0,8 Gummi mit Citronensäure, 1,4 Asche; die stickstoffhaltige Substanz ist immer ein Gemisch von Legumin. — Die [illegible] [illegible] bestehen nach [illegible] aus 48,5 pC. äusserer Schale, 2,6 [illegible] und 48,5 Kern; letzterer enthält 3,5 pC. Wasser, 16,7 Fett, 30,1 [illegible] mit 14,5 pC. Stickstoff, 6,1 Cellulose, 1,4 Zucker, 2,2 Asche.

[illegible] Nach Gobley (2) lässt sich der von ihm als Vanillin bezeichnete Riechstoff der Vanille in der Art darstellen, dass man das weingeistige Extract der Vanille, mit Wasser bis zu Syrupconsistenz versetzt, mit Aether schüttelt und den [illegible], nach [illegible] Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung mit siedendem Wasser behandelt, wo bei dem Verdunsten des wässerigen Filtrats das Vanillin krystallisirt. Durch Behandeln der Lösung mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt bildet das Vanillin farblose feine lange Nadeln (vierseitige, an den Enden zugeschärfte Prismen) von starkem Vanillegeruch und heissem Geschmack, welche bei 76° schmelzen, gegen 150° sich zu einem aus kleinen weissen Krystallnadeln bestehenden Sublimat zu verflüchtigen beginnen, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen leicht löslich sind, durch concentrirte Schwefelsäure unter gelber Färbung, durch verdünnte Säuren ohne Veränderung gelöst werden. Das Vanillin löst sich auch in wässerigem Kali und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert abgeschieden; es treibt aus koh-

(1) Aus der Oesterreich. Zeitschr. f. pr. Heilk. 1857, Nr. 45 in J. chim. méd. [4] IV, 712. — (2) J. pharm. [3] XXXIV, 401; im Ausz. Rép. chim. appliquée I, 92.

lens. Alkalisalzen auch beim Kochen die Kohlensäure nicht aus. Die alkoholische Lösung röthet das Lackmuspapier schwach. Die Zusammensetzung des Vanillins drückt Gobley aus durch die Formel $C_{20}H_6O_4$. Der krystallinische Ueberzug, welcher sich an Vanille findet, besteht aus Vanillin (1). Guibourt hebt noch hervor, dafs das Vanillin dem Cumarin zwar nahe steht, aber doch von ihm verschieden ist. Diese Verschiedenheit erkannte auch A. Vée (2), welcher gleichfalls den Schmelzpunkt der an Vanille ausgeschiedenen Krystalle merklich höher als den des Cumarins, bei 78°, fand.

Samen von Capsella bursa pastoris.

G. J. Mulder (3) untersuchte die Samen von *Capsella bursa pastoris* (*a*) und verglich sie, ihres bedeutenden Gehalts an Oel und Eiweifsstoffen wegen, mit der von Rapssamen (*b*). Er fand in 100 Th. beider Arten Samen (beide bei Utrecht gewachsen) :

	a	*b*
Oel	28,8	46,3
Eiweifsstoffe	26,5	17,1
Stickstofffreie lösliche Substanzen	12,8	13,4
Aschenbestandtheile	4,8	3,6
Wasser	11,6	10,8
Holzfaser	16,0	8,8

Mulder erörtert, inwiefern der Anbau von Capsella bursa pastoris, als einer in den Samen Oel und Nahrung gebenden Pflanze, vortheilhaft sei.

Erbsen.

W. Knop (4) zog aus Erbsen mittelst Aether 2,5 bis 2,6 pC. braunrothes dickflüssiges, schwer verseifbares, leicht

(1) Bucholz und Vogel d. ä. hatten diesen Ueberzug für Benzoësäure gehalten, Bley (Arch. Pharm. XXXVIII, 132; Berzelius' Jahresber. XII, 275) indessen bereits denselben als ein eigenthümliches Stearopten erkannt. — (2) J. pharm. [3] XXXIV, 412; Rép. chim. appliquée I, 26. — (3) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, II. deel, 1. stuk, Onderzoek. 93. Neuburger (J. pharm., Avril 1857) hatte in den Samen von Capsella bursa pastoris 20 pC. Oel und 23 Eiweifsstoffe gefunden. — (4) Chem. Centr. 1858, 759; vorläufige Anzeige Chem. Centr. 1858, 479.

ranzig werdendes Oel aus, welches stickstoff- und schwefelfrei war, aber 1,25 pC. Phosphor, neben 66,9 pC. Kohlenstoff und 9,5 Wasserstoff, ergab. Knop hebt hervor, dafs die Zusammensetzung dieses phosphorhaltigen Fettes, abgesehen davon dafs dasselbe stickstofffrei ist, der der Cerebrinsäure sehr nahe kommt, mit welcher übrigens jenes Fett in den physikalischen Eigenschaften keine Aehnlichkeit hat.

Samen von Jatropha Curcas.

Arnaudon und Ubaldini (1) fanden in den Kernen der Samen von *Jatropha Curcas* 7,2 pC. Wasser, 37,5 Oel, 55,3 Zucker, stärkmehlartige Substanz, Albumin, Caseïn und unorganische Substanzen. Die Kerne ergaben 4,8, die Kerne mit den Schalen 6 pC. Asche; die Kerne 4,2, die Kerne mit den Schalen 2,9 pC. Stickstoff. Das Oel dieser Samen (2) ergab bei der Verseifung Glycerin und eine Säure, welche, wie auch das unverseifte Oel, bei der Destillation mit Kalihydrat Caprylalkohol bildet.

Nähere Bestandtheile des Thierkörpers. Proteïnsubstanzen im Allgemeinen.

K. Graf (3) bestätigt im Wesentlichen die Angaben von Humbert (4) über das Verhalten von Proteïnkörpern, insbesondere von Eiweifs, zu einer alkalischen Kupferoxydlösung.

Verhalten der Diastase gegen Eiweifskörper.

E. Mulder (5) hat Versuche über das Verhalten der Diastase gegen Eiweifskörper angestellt. Er findet, dafs der von Payen und Persoz als Diastase bezeichnete (aber wohl aus mehreren verschiedenen Stoffen bestehende) Körper (6) die Eiweifsstoffe in den löslichen Zustand überführt,

(1) Cimento VII, 431. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 462. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 117. — (4) Jahresber. f. 1855, 825. — (5) Scheikund. Verhandel. en Onderzoek., II. deel, 2. stuk, Onderzoek. 130. — (6) Diese Diastase läfst sich nach Mulder unter absolutem Alkohol längere Zeit aufbewahren, ohne dafs sie ihre Umsetzung bewirkende Kraft verliert.

ähnlich wie er die Umwandlung des Stärkmehls in Dextrin bewirkt. Als Beweis, dafs diese Wirkung schon beim Keimen der Samen stattfinde, führt Mulder eine von Vlaanderen und Oudemans angestellte Analyse von Gerste und Gerstenmalz an, nach welcher 100 Th. davon im wasserfreien Zustande enthalten : Verhalten der Diastase gegen Eiweifskörper.

	Glutin	coagulirb. Eiweifsk.	Auflösl. nicht coagulirb. Eiw.	Unauflösl. Eiweifskörp.
Gerste	0,28	0,28	1,55	7,59
Malz	0,34	0,45	2,08	6,28

Während frischer Kleber in einer mit Wasser völlig angefüllten und verschlossenen Flasche sich kaum verändert, schwillt er, unter denselben Umständen, mit einem kalten wässerigen, von den coagulirbaren Eiweifsstoffen befreiten Auszug von Gerstenmalz nach und nach an und wird unter Gasentwickelung auflöslich. Diese Wirkung wird beschleunigt mit der Temperatur und der Menge des Malzauszugs; sie hört auf bei einer Temperatur, bei welcher die Diastase auch auf Stärkmehl nicht mehr einwirkt. Die in einem kalten wässerigen Malzauszug enthaltenen Eiweifskörper zeigen das gleiche Verhalten, wie die durch Einwirkung des (eiweifsfreien) Malzauszugs auf Kleber entstandenen. Beide Flüssigkeiten reagiren sauer, coaguliren beim Kochen, und das Filtrat wird dann durch Sublimat gefällt. Nur darin sind sie verschieden, dafs der kalt bereitete Malzauszug durch Salpetersäure nicht gefällt wird, wohl aber die Kleberauflösung. Die in dem Malzauszug enthaltene Essigsäure hat nur die Wirkung, dafs sie das Aufschwellen und Löslichwerden des Klebers beschleunigt; denn möglichst reine Diastase so wie mit kohlens. Alkali neutralisirter Malzauszug zeigen dieselbe Wirkung, nur langsamer. Mulder schliefst aus seinen Versuchen, dafs beim Keimungsprocefs (also bei der Malzbereitung) durch die Diastase wie durch die Essigsäure (oder Milchsäure) die Eiweifskörper aus dem unlöslichen Zustand in den löslichen übergeführt werden, und dafs sich von den löslichen wieder mehrere Formen (coagulirbare und nicht coagulirbare) bilden können. Der

Säure komme aber mehr eine lösende, der Diastase eine umsetzende Function zu. In gleicher Weise verhalten sich nach Mulder das Pepsin oder die thierische Diastase und die Säuren des Magens bei dem Verdauungsprocefs. — Gegen Blut- und Muskelfaserstoff zeigt ein Malzauszug dasselbe Verhalten, wie gegen Kleber. Mulder nimmt an, sofern Magendie nachgewiesen habe, dafs Stärkmehl durch frisches Blut umgesetzt werde, dafs in dem Blut ein der Diastase verwandter Körper, die Blutdiastase, vohanden sei, welche die unlöslichen Eiweifsstoffe des Bluts in lösliche verwandle. Mulder beobachtete ferner, dafs Faserstoff in einer angefüllten Flasche mit etwas Diastase versetzt, aufschwoll und zum Theil löslich wurde, aber nach einiger Zeit wieder die ursprüngliche Form annahm. Er meint, es sei diefs davon abhängig, dafs durch eine bestimmte Menge Diastase nur eine und dieselbe Menge Faserstoff löslich werden könne und nach dem Verbrauch dieser Diastase nehme der Faserstoff wieder den früheren Zustand an.

Peptone. G. J. Mulder (1) hat, gestützt auf einige Versuche, seine Ansichten entwickelt über die bei der Verdauung von eiweifsartigen Stoffen entstehenden Körper, welche er nach Lehmann's Vorgang (2) als *Peptone* bezeichnet. Wir heben hier nur das Allgemeinere von den Resultaten hervor, zu welchen Mulder gelangt. *1.* Die Eiweifskörper, welche als Nahrung dienen können, sind entweder löslich oder unlöslich in Wasser. Die löslichen (uncoagulirtes Eiweifs, Legumin, Caseïn) werden bei der Verdauung erst unlöslich, dann wieder löslich; die unlöslichen (Blutfaserstoff, ein Theil der Bestandtheile des Fleisches, coagulirtes Eiweifs, Kleber) gehen bei der Verdaunng theils im Magen, theils in den Gedärmen in Auflösung. Was unauflöslich bleibt (wie Horngebilde) ist zur Nahrung untauglich.

(1) Scheikund. Verhandel. en Onderzoek., II. deel, 1. stuk, Onderzoek. 80. — (2) Jahresber. f. 1849, 524.

2. Die Auflösung ist nur eine Vorbereitung zur Verdauung; bei dieser findet eine Umsetzung, eine Peptonbildung statt. Bei der Auflösung eines Eiweißkörpers in verdünnter Salzsäure bildet sich vorerst eine chemische Verbindung beider, welche in wenig Wasser unlöslich, aber in viel Wasser oder sehr verdünnter Säure löslich ist. Bei einer später erfolgenden Auflösung findet eine Umsetzung statt, bei welcher die Umsetzungsproducte zur Lösung beitragen. Bei allen in Wasser unlöslichen Eiweißkörpern wird die Lösung durch ein Verdauungsferment (Pepsin), also durch, anfangs stets unvollkommene, Umsetzung beschleunigt. 3. Die in den Verdauungsorganen gebildeten Körper verhalten sich wie Gemenge von theils nur aufgelösten, theils aber wirklich umgesetzten, in Peptone verwandelten Stoffen; nur auf künstlichem Wege, mit natürlichem oder künstlichem Magensaft, lassen sich die Peptone in reinerem Zustande, zur Ermittelung ihrer Eigenschaften, erhalten. Ein in Pepton verwandelter Stoff geht leicht durch Filtrirpapier, wird also auch leicht in dem Magen aufgesaugt. 4. Das Verhalten der Peptone läſst sich bis jetzt nicht bestimmt feststellen. Ein Eiweiſskörper kann beim Beginn der Verdauung eine seiner Eigenschaften, bei weiterem Fortschreiten der Verdauung eine zweite und eine dritte u. s. w. einbüſsen; verschiedene Eiweiſskörper verlieren diese Eigenschaften nicht in derselben Reihenfolge und auch nicht in derselben Zeit. Legumin (aus Erbsen, ungekocht) und Caseïn verändern sich durch verdünnte Salzsäure am leichtesten; coagulirtes Eiweiſs und Kleber schwieriger, zwischen beiden stehen Blut- und Muskel-Faserstoff. 5. Alle als wahre Peptone aus Eiweiſskörpern zu betrachtenden Stoffe haben die Eigenschaft verloren, aus der verdünnten sauren Auflösung durch Kochen, durch Alkohol, Salpetersäure, kohlens. Ammoniak, neutrales essigs. Bleioxyd, gelbes Blutlaugensalz oder schwefels. Natron gefällt zu werden. So lange also eins der genannten Reagentien noch einen Niederschlag giebt, ist die Peptonbildung nicht vollendet. Spurweise Niederschläge, Peptone.

Peptone. welche in Auflösungen von wahren Peptonen bisweilen durch Alkohol, kohlens. Ammoniak oder Bleizucker entstehen, sind einem Gehalt an unorganischen Salzen (phosphors., schwefels. oder kohlens. Kalk) zuzuschreiben. *6.* Eiweifskörper, welche durch verdünnte Salzsäure lediglich aufgelöst sind, werden durch Salpetersäure, kohlens. Ammoniak, Bleizucker, gelbes Blutlaugensalz, Sublimat und Glaubersalz (aber nicht durch Alkohol) gefällt. *7.* In dem Verhalten von in verdünnter Salzsäure aufgelösten Eiweifskörpern findet ein wesentlicher Unterschied statt, je nachdem die Auflösung eine vollständige war und noch einige Zeit digerirt wurde, oder ob sie von noch Unaufgelöstem abfiltrirt worden ist. Selbst nach völliger Auflösung kann von der Muttersubstanz noch beigemengt sein, welche die Umsetzung in wirkliches Pepton noch zu durchlaufen hat; es erklären sich hieraus die verschiedenen Angaben über die Eigenschaften der letzteren. *8.* Die mittelst künstlichen Magensafts erhaltenen Peptone werden (wie auch die ursprünglichen, in Salzsäure gelösten Eiweifskörper) alle durch überschüssiges Chlorwasser und durch Gerbsäure gefällt; auch zeigen sie, wiewohl mit zunehmender Umsetzung schwächer, mit salpeters. Quecksilberlösung die rothe, mit starker Salpetersäure und Ammoniak die orangegelbe Färbung und die Fällbarkeit durch Sublimat. Mulder hebt noch hervor, dafs die Lehre des einfachen Uebergangs genossener Eiweifskörper in Blutbestandtheile verlassen werden müsse; es würden bei der Verdauung die Eiweifskörper nicht blofs aufgelöst und umgesetzt, sondern auch gespalten und eine Wiedervereinigung der Peptone zu Bluteiweifskörpern sei unwahrscheinlich.

Albumin. Fr. Rochleder (1) hat nun Näheres bezüglich der von L. Mayer ausgeführten und schon im Jahresberichte

(1) Wien. Acad. Ber. XXX, 166; J. pr. Chem. LXXIV, 406; Chem. Centr. 1858, 572.

f. 1857, 533 erwähnten Versuche über die Spaltung des Albumins mittelst Salzsäure mitgetheilt. Das Weifse von 60 Hühnereiern wurde mit Wasser vermischt, durch feine Leinwand filtrirt, die Flüssigkeit so lange mit Alkohol versetzt, bis ein Niederschlag entstand und dieser auf einem Leinwandfilter gesammelt. Das so erhaltene Albumin wurde in einer Atmosphäre von Kohlensäure 3 Stunden lang mit einem Gemisch von 1 Vol. concentrirter Salzsäure und 5 Vol. Wasser auf 80° erhitzt. Ein grofser Theil des Albumins löste sich hierbei, ein anderer Theil blieb ungelöst und gelatinös. Dieser ungelöste Antheil ist nach Entfernung der salzs. Flüssigkeit in Wasser löslich, durch Salzsäure wieder daraus fällbar. Er gleicht in seinen Eigenschaften dem Knorpelleim, quillt mit Wasser zu einer Gallerte auf, löst sich beim Erhitzen darin und diese Lösung wird durch schwefels. Eisenoxyd, Bleizucker, Bleiessig, Alaun, Sublimat, Zinnchlorid und Ferridcyankalium gefällt. Die Analyse gab 51,77 bis 52,02 pC. Kohlenstoff, 7,31 bis 7,60 Wasserstoff, 12,89 Stickstoff und 1,42 Schwefel, was bis auf den etwas zu niedrigen Stickstoffgehalt annähernd mit den bekannten Analysen des Knorpelleims stimmt. Die von diesem Körper abfiltrirte Lösung enthält weder Leucin noch Tyrosin, wohl aber viel Salmiak und eine stickstoffhaltige schwefelfreie Säure, deren amorphes, in Wasser und in Alkohol lösliches Magnesiasalz bei der Analyse Zahlen lieferte, aus welchen die Formel $C_{52}H_{45}N_6O_{22}$, 4 MgO berechnet wird. Aufser diesen Körpern sind als Zersetzungsproducte des Albumins durch Salzsäure noch Schwefelwasserstoff und eine kleine Menge einer flüchtigen fetten Säure, Buttersäure oder Valeriansäure, beobachtet worden. Albumin.

Wittich (1) hat Versuche über den Einflufs des galvanischen Stroms auf Eiweifslösungen und Eiweifsdiffusion

(1) J. pr. Chem. LXXIII, 18; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XCVIII, 145.

Albumin. angestellt. Er verwendete hierzu Albumin, welches durch Ausfällen einer Lösung von Eiweifs in kohlens. Natron mittelst Salzsäure, Auswaschen mit verdünnter Säure, Lösen in Wasser bei 40°, vorsichtiges Ausfällen mit kohlens. Ammoniak, Waschen mit Wasser und Behandeln mit Aether und Alkohol gereinigt worden war. Dieses Eiweifs ist löslich in verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien, und wird beim Sättigen einer jeden dieser Lösungen, bei der alkalischen selbst durch Kohlensäure, wieder ausgefällt. Wittich bestätigt im Wesentlichen die früheren Angaben von Golding Bird über das Verhalten dieser Eiweifslösungen gegen den galvanischen Strom. Er findet, dafs letzterer aus einer alkalischen Lösung (dem Alkalialbuminat) unlösliches Albumin am positiven Pole als Häutchen niederschlägt; das Alkali tritt am negativen Pole auf. Aus einer sauren Lösung (dem Acidalbumin) wird das Albumin, jedoch langsamer und als diffuse Trübung, am negativen Pole, die Säure am positiven Pole abgeschieden. Zum Gelingen des Versuchs ist es erforderlich, dafs weder Alkali noch Säure in der Lösung vorwaltet. Das Eiweifs wird dann noch aus Lösungen gefällt, in welchen dasselbe durch Kochen oder mittelst Salpetersäure nicht mehr nachweisbar ist. In unverdünntem Hühnereiweifs bedeckt sich der positive Pol rasch mit einer dicken weifsen Schicht, bei hinreichend langer Einwirkung scheidet sich aber an dem negativen Pol auch gallertartiges Alkalialbuminat ab, welches letztere in einer verdünnten Eiweifslösung sich nicht bildet. In verdünntem oder unverdünntem klarem Blutserum erfolgt erst dann eine Ausscheidung von Eiweifs am positiven Pol, wenn die alkalische Reaction des Serums weggenommen wird. Aus einer 0,25 pC. Albuminkali enthaltenden Lösung erfolgt die Albuminausscheidung noch momentan am positiven Pol auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von schwefels., salpeters., phosphors. Alkali oder Chlornatrium; kohlens. und ätzende Alkalien verhindern oder verzögern dieselbe. Bezüglich des Einflusses des electrischen Stroms auf die

Eiweifsdiffusion schliefst Wittich aus seinen hierüber angestellten Versuchen, dafs der Uebergang des Eiweifses zum positiven Pol beschleunigt, verzögert oder ganz aufgehoben werden könne, je nachdem man die scheidende Membran selbst mit einem der leitenden Pole in Verbindung setze. Bei negativ erregter Membran erfolge keine Albumin-Ausscheidung, wohl aber bei positiv erregter an dieser selbst.

O. Maschke (1) macht die vorläufige Mittheilung, dafs er eine krystallisirte Verbindung von Caseïn mit einer ihrer Natur nach noch unbekannten Säure erhalten habe. Sie soll aus allen Samen gewonnen werden können, welche Caseïnbläschen — Hartig's Klebermehl oder Aleuron (2) — enthalten (3). Caseïn.

L. Radlkofer (4) findet, dafs die Dotterplättchen des Karpfeneies — das Ichtidin von Valenciennes und Fremy (5) — krystallisationsfähig sind. Ichtidin.

J. Moleschott (6) beschreibt das Verhalten der Horngewebe gegen Reagentien, insbesondere gegen Kupferoxyd-Ammoniak und alkalische Flüssigkeiten von bestimmter Concentration. Horngewebe.

R. Böttger (7) hat die Erfahrung, dafs aus Horn

(1) J. pr. Chem. LXXIV, 436; Chem. Centr. 1858, 864. — (2) Vgl. S. 491 dieses Berichts. — (3) Völcker (aus dem Report of the Brit. Assoc. at Dublin 1857, 60 in J. pr. Chem. LXXV, 320; Chem. Centr. 1859, 176) theilt nachstehende Bestimmungen mit über den Gehalt an Asche, Phosphor und Schwefel in von ihm aus Erbsen und Bohnen dargestelltem Legumin:

Legumin	Asche	Phosphor	Schwefel
aus grünen Erbsen	1,100	1,383	0,870
desgl., mit wenig Essigs. gefällt . . .	"	1,880	0,571
desgl., mit überschüssiger Essigs. gefällt	"	2,180	0,851
aus weifsen Erbsen	1,45	1,520	—
aus weifsen französ. Bohnen	0,71	1,780	0,590.

— (4) Zeitschr. f. wissensch. Zoologie von Siebold u. Kölliker IX, 529. — (5) Jahresber. f. 1854, 686. — (6) Aus Dessen Untersuchungen IV, 97 in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CI, 282. — (7) N. Arch. ph. nat. III, 384; J. pharm. [3] XXXIV, 399; aus Böttger's polytechn. Notizblatt 1859, Nr. 5 in Dingl. pol. J. CLI, 398.

gefertigte Gegenstände in der Wärme erweichen und die dann angenommene Form nach raschem Erkalten beibehalten, dahin erweitert, dafs zerknickte Federn, 1 Minute lang in siedendes Wasser und dann bis zum vollständigen Erkalten in kaltes Wasser getaucht, keine Spur des Zerknickens mehr erkennen lassen.

Fibroïn. Rohe oder ausgekochte Seide quillt in Kupferoxyd- oder Nickeloxydul-Ammoniak rasch auf und löst sich darin, in ersterem mit blauer, in letzterem mit gelbbrauner Farbe. Gewöhnlicher Badeschwamm, wie durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure gereinigter, erleidet in beiden Flüssigkeiten keine Veränderung. Schlofsberger (1) schliefst hieraus, dafs die Substanz des Badeschwamms nicht, wie Crookewit annimmt, mit dem Fibroïn der Seidenfaden identisch sei. — Auch das Gespinnst einheimischer Raupen löst sich in Kupferoxyd-Ammoniak. Auflösungen von Kupferoxyd oder Nickeloxydul in kohlens. Ammoniak sind ohne Wirkung auf Seide wie auf Baumwolle.

Leucin. Die von Städeler und Anderen beobachtete Thatsache, dafs bei Typhus, acuter Leberatrophie, Rückenmarksleiden u. s. w. im Harn Leucin und Tyrosin nebst einer reichlichen Menge einer braunen extractähnlichen Masse auftritt, während Harnstoff fehlt, veranlafste C. Neubauer (2) zu einigen Versuchen über das Verhalten des Leucins zu Uebermangansäure in alkalischer Lösung. Er fand, dafs das Leucin hierbei in Ammoniak, Oxalsäure und in Valeriansäure zerfällt; Harnstoff wird nicht gebildet. Valeriansäure zerfällt unter denselben Umständen in Kohlensäure, Oxalsäure und niedrigere Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$, unter welchen Buttersäure nachgewiesen wurde. Auch eine in

(1) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 62; Arch. Pharm. [2] XCVII, 281; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 77; Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CI, 282. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVI, 59; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 369; Chem. Centr. 1858, 527; Ann. ch. phys. [3] LIV, 97.

den Eigenschaften auf Angelicasäure deutende feste flüchtige Säure wurde in geringer Menge beobachtet. Kreatin.

Aus dem mit Kalkmilch vermischten und damit längere Zeit in Berührung gestandenen Harn eines mehrere Wochen mit Fleisch gefütterten Hundes erhielt Liebig (1) neben Harnstoff auch eine nicht unbeträchtliche Menge reines Kreatin; beim unmittelbaren Eindampfen des mit Kalkmilch versetzten Harns desselben Hundes wurde nur Kreatinin erhalten. Ein directer Versuch zeigte, dafs sich Kreatinin bei 8monatlichem Stehen mit Kalkmilch in Kreatin verwandelt. Salzs. Kreatinin-Zinkoxyd scheidet sich aus einer Mischung von salzs. Kreatinin und Chlorzink leicht und sehr rein ab, wenn man derselben etwas essigs. Natron zusetzt und abdampft.

A. Strecker (2) hat die ausführlichere Abhandlung über das Sarkin publicirt. Dem im Jahresber. f. 1857, 556 gegebenen Auszug ist daraus in Betreff des Sarkins nichts Wesentliches zuzufügen. Bezüglich des (in diesem Auszuge erwähnten) im menschlichen Harn enthaltenen Körpers giebt Strecker jetzt an, dafs derselbe identisch sei mit dem (aus Guanin künstlich dargestellten) Xanthin. Sarkin.

Nach Scherer's Angabe (3) ist das Sarkin identisch mit dem von ihm beschriebenen Hypoxanthin, und die verschiedenen Angaben über Löslichkeit und Verhalten gegen Salzsäure rühren daher, dafs zu diesen Versuchen eine aus der Milz dargestellte und Xanthicoxyd enthaltende Substanz verwendet worden war. Hypoxanthin (Sarkin).

Strecker (4) deutet darauf hin, dafs das Hypoxanthin in seinen Eigenschaften dem Xanthin näher stehe als dem

(1) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 354; Chem. Centr. 1859, 238; Ann. ch. phys. [3] LVI, 121. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 129; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 355; Chem. Centr. 1859, 131; Ann. ch. phys. [3] LV, 345; Rép. chim. pure I, 278; Chem. Gaz. 1859, 141. — (3) Ann. Ch. Pharm. CVII, 314; Chem. Centr. 1858, 315; J. pr. Chem. LXXV, 482. — (4) In der unter (2) angef. Abhandl.

Sarkin, dafs aber dennoch Scherer's Hypoxanthin eben so wohl Xanthin als Sarkin oder ein Gemenge beider sein könne.

Xanthicoxyd, Xanthin. Nach Scherer (1) ist das Xanthicoxyd ein normaler Bestandtheil des menschlichen und thierischen Körpers. Scherer fand dasselbe im Harn des Menschen, in der Milz, in der Pancreasdrüse, im Hirne, in der Leber des Ochsen, in der Thymus des Kalbes und im Muskelfleische des Pferdes, Ochsen und der Fische, ferner in der Milz bei Milztumor, in der Leber des Menschen bei acuter gelber Atrophie, begleitet von Hypoxanthin (Sarkin) und in der Milz, Leber und Hirn zugleich mit Harnsäure.

A. Strecker (2) hat gefunden, dafs sich Guanin in Xanthin verwandeln läfst. Die Zusammensetzung des Guanins, $C_{10}H_5N_5O_2$, differirt von der des Sarkins, $C_{10}H_4N_4O_2$, um NH, beide stehen also zu einander in demselben Verhältnifs, wie die Benzaminsäure zur Benzoësäure, oder wie das Glycocoll zur Essigsäure, welche letztere nach Cahours wieder in Glycocoll übergeführt werden kann. Andererseits sind die aus Guanin und Sarkin durch Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Producte einander so ähnlich, dafs eine Identität beider nicht unwahrscheinlich schien. Die gelbe Nitroverbindung des Guanins wird, nach Strecker, in salzs. Lösung durch Zink oder Eisen reducirt, leichter geht indessen die Reduction in alkalischer Flüssigkeit vor sich. Versetzt man die gelbrothe Lösung des Nitroguanins in Kalilauge mit Eisenvitriol und erhitzt zum Sieden, so erhält man schwarzes Eisenoxydoxydul und das farblose alkalische Filtrat giebt auf Zusatz von Essigsäure einen farblosen flockigen Niederschlag, der aber weder Guanin noch Sarkin, sondern Xanthin (Marcet's Xan-

(1) Ann. Ch. Pharm. CVII, 314; Chem. Centr. 1858, 315. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 141; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 349; Chem. Centr. 1859, 134; Ann. ch. phys. [3] LV, 347; Rép. chim. pure I, 276; Chem. Gaz. 1859, 151.

thiooxyd) ist. Dasselbe bildet ein farbloses oder gelbliches Pulver, welches sich in 723 Th. kochendem und in 1950 Th. kaltem Wasser, viel leichter aber in Ammoniak, Kalilauge, Salzsäure, starker Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure löst. Aus der Lösung in Kali scheidet sich der Körper bei längerem Stehen an der Luft in deutlich krystallinischen Blättchen ab, die wässerige Lösung hinterläfst denselben in häutigen Schuppen. Die Analyse führte zur Formel $C_{10}H_4N_4O_4$, übereinstimmend mit Marcet's Xanthin, mit dem es Strecker für identisch erklärt. Die Umwandlung des Guanins in Xanthin erklärt sich, abgesehen von dem Zwischenproduct, nach der Gleichung : $C_{10}H_5N_5O_2 + O_2 = C_{10}H_4N_4O_4 + HO + N$. Das Xanthin verliert bei 100 bis 150° nichts an Gewicht, seine kalt gesättigte Lösung giebt mit Sublimat einen weifsen Niederschlag; mit essigs. Kupferoxyd scheiden sich erst in der Siedehitze gelbgrüne Flocken ab. Mit salpeters. Silberoxyd entsteht ein gallertartiger Niederschlag, der sich nicht oder nur schwierig in Ammoniak, aber leicht in warmer verdünnter Salpetersäure löst. Die Lösung des Xanthins in Ammoniak giebt mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorcadmium oder Chlorzink weifse, in viel Ammoniak wieder verschwindende Niederschläge; mit essigs. Bleioxyd entstehen weifse Flocken, welche beim Stehen in glänzende Krystallschuppen übergehen. Die basischen Eigenschaften des Xanthins sind schwächer hervortretend, als bei dem Guanin oder Sarkin. Schwefels. Xanthin, $C_{10}H_4N_4O_4, 2(SO_3, HO) + 2HO$, erhält man beim Erkalten einer Auflösung von feuchtem Xanthin in nicht völlig concentrirter Schwefelsäure in dünnen durchsichtigen Krystallschuppen, welche auf porösem Porcellan getrocknet werden können, durch Wasser aber zu schwefelsäurefreiem Xanthin zersetzt werden. In mäfsig concentrirter Salpetersäure löst sich das Xanthin ohne Gasentwickelung und beim Erkalten oder Verdunsten scheidet sich salpeters. Xanthin in gelben warzenförmigen Massen aus. Beim Verdampfen der salpeters. Lösung in der Siedehitze bleibt ein gelber Xanthin.

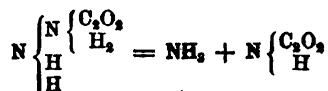
Xanthin. Rückstand, der sich mit Kali gelbroth und beim Erhitzen damit violettroth färbt. Salzs. Xanthin, $C_{10}H_4N_4O_4$, HCl, setzt sich aus der Lösung des Xanthins in heifser concentrirter Salzsäure in warzigen Anhäufungen von feinen, seideglänzenden Krystallen ab, welche unter dem Mikroscop als spitze rhomboëdrische Blättchen erscheinen. Das Salz löst sich nur schwierig in kochendem Wasser (eine erkaltete Mutterlauge enthielt auf 153 Th. Wasser 1 Th. Salz), aus der gesättigten wässerigen Lösung setzen sich zwar, mit Platinchlorid vermischt, gelbe nadelförmige Krystalle eines Platindoppelsalzes ab, welche indessen mit salzs. Xanthin gemengt sind. Das Xanthin löst sich leicht in Ammoniak und in Kali, mit Barytwasser gekocht verwandelt es sich in eine wenig lösliche Verbindung von der Formel $C_{10}H_4N_4O_4 + 2(BaO, HO)$. Durch Fällung der ammoniakalischen Lösung des Xanthins mit salpeters. Silberoxyd bildet sich farbloses, gallertartiges Xanthin-Silberoxyd, $C_{10}H_4N_4O_4$, 2 AgO. In einer salpeters. Xanthinlösung entsteht durch salpeters. Silberoxyd ein flockiger Niederschlag, der sich aus der heifsen Flüssigkeit nach und nach krystallinisch abscheidet. Er scheint eine Verbindung von Xanthin mit salpeters. Silberoxyd zu sein, welche aber durch Waschen mit Wasser unter Entziehung von Salpetersäure zersetzt wird. Aus dem Harn erhält man diese Silberverbindung und daraus das Xanthin in folgender Weise : der frische, stark eingeengte Harn wird zur Abscheidung von Phosphorsäure und Harnsäure mit Barytwasser versetzt, das Filtrat wieder verdampft und zur Krystallisation hingestellt, wo Harnstoff-Chlornatrium anschiefst. Die mit Wasser verdünnte Mutterlauge wird mit essigs. Kupferoxyd zum Sieden erhitzt, der gebildete schmutzigbraune Niederschlag nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser in warmer Salpetersäure gelöst und mit salpeters. Silberoxyd versetzt. Die beim Erkalten sich abscheidende Silberverbindung wird (nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heifser verdünnter Salpetersäure) mit ammoniakalischer Silberlösung digerirt,

mit Wasser ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelsilber heifs abfiltrirte Lösung setzt nach dem Verdunsten gelbliche Flocken von Xanthin ab. — Die Nitroverbindung des Guanins, aus welcher das Xanthin durch Reduction entsteht, hat nach Neubauer und Kerner (1) die Formel $C_{10}H_4(NO_4)N_5O_2 + HO, NO_5$. Strecker löst zu ihrer Darstellung Guanin in Salpetersäure von 1,15 bis 1,20 kochend auf und versetzt die warme Lösung allmälig mit Stückchen von salpetrigs. Kali, bis sich eine deutliche und starke Entwickelung von rothen Dämpfen zeigt. Man giefst dann die Lösung in viel kaltes Wasser, wascht die abgeschiedenen citrongelben Flocken mit kaltem Wasser aus und reinigt sie durch nochmaliges Lösen in kochendem Wasser. Aus den mit diesem Product angestellten Analysen schliefst Strecker, dafs dasselbe ein Gemenge von Xanthin mit Nitroxanthin sei, von welchem letzteren es zweifelhaft bleibt, ob es nach der Formel $C_{10}H_3(NO_2)N_4O_4$ oder $C_{10}H_3(NO_4)N_4O_4$ zusammengesetzt ist. Bei der Einwirkung von Reductionsmitteln geht dieser Nitrokörper wieder in Xanthin über. Auch aus Sarkin entsteht durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure ein Körper, dessen gelbrothe Lösung in Kali durch Eisenvitriol entfärbt wird. Essigsäure fällt dann aus dem Filtrat ein mit dem Xanthin in den Eigenschaften übereinstimmendes Product. Xanthin.

Erwärmt man nach C. Weltzien (2) gleiche Aequivalente Harnstoff und wasserfreier Phosphorsäure in einem mit mehreren erkalteten U-Röhren verbundenen Kolben auf etwa 40°, so steigt die Temperatur rasch auf 130 bis 140° und in der ersten Röhre verdichtet sich viel Cyansäure, in der zweiten meist nur Cyamelid. In Folge der gleichzeitigen Bildung von Kohlensäure gelingt die Condensation der Cyansäure nur unvollständig. Weltzien erklärt diese Zersetzung Harnstoff.

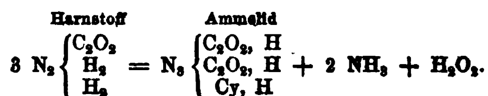
(1) Jahresber. f. 1857, 411. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVII, 219; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 826; J. pr. Chem. LXXVI, 122; Ann. ch. phys. [3] LIV, 317.

Harnstoff. des Harnstoffs in der Art, dafs ein Theil desselben nach dem Schema



$$N\begin{cases}N\begin{cases}C_2O_2\\H_2\end{cases}\\H\\H\end{cases} = NH_3 + N\begin{cases}C_2O_2\\H\end{cases}$$

in Cyansäure, Cyanursäure und (mit der Phosphorsäure verbunden bleibendem) Ammoniak zerfalle. Gleichzeitig tritt noch ein anderer, mit der Cyanursäure nahe verwandter Körper in sehr geringer Menge auf, welcher löslicher in Wasser ist als diese, kein Krystallwasser enthält und in durchsichtigen silberglänzenden Prismen oder nadelförmigen Aggregationen krystallisirt. — Ein anderer Theil des Harnstoffs spaltet sich in Wasser und in zur Gruppe der Cyanamine gehörende Körper, unter welchen Ammelid nachgewiesen wurde. Für die Bildung des letzteren giebt Weltzien das Schema :



$$\overset{\text{Harnstoff}}{3\ N_2\begin{cases}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{cases}} = \overset{\text{Ammelid}}{N_3\begin{cases}C_2O_2,\ H\\C_2O_2,\ H\\Cy,\ H\end{cases}} + 2\ NH_3 + H_2O_2.$$

Weltzien zeigt ferner, wie einige Metamorphosen der Harnsäure und des Alloxans durch analoge Formeln versinnlicht werden können, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

Taurin. Nach W. Gibbs (1) bildet sich bei der Einwirkung von salpetrigs. Kali auf Taurin, das in verdünnter Salpetersäure gelöst ist, isäthions. Kali.

Scyllit. Städeler und Frerichs (2) haben, an ihre früheren Versuche (3) über das Vorkommen von Leucin und Tyrosin in den Organen von Menschen und Thieren anknüpfend, Mittheilungen gemacht über das Vorkommen des Harnstoffs, Taurins und eines neuen, von ihnen *Scyllit* genannten Körpers in den Organen der Plagiostomen. Sie

(1) Sill. Am. J. [2] XXV, 30. — (2) J. pr. Chem. LXXIII, 48; Chem. Centr. 1858, 372; Chem. Gaz. 1858, 281. — (3) Jahresber. f. 1855, 729; f. 1856, 702.

heben hervor, dafs Leucin und Tyrosin, als Producte des Stoffwechsels, nur in wenigen Thierklassen, in den Eingeweidewürmern, den Seequallen bisher nicht nachweisbar waren, während andere, besonders die Crustaceen, Spinnen und Insecten durch ihren Reichthum an Leucin, zum Theil auch an Tyrosin ausgezeichnet seien. Bald findet sich daneben Harnsäure in sehr ansehnlicher Menge, wie bei allen Insecten, bald fehlt diese gänzlich, wie bei den Crustaceen und Spinnen. In solchen Fällen, wo Leucin (welches alkalische Kupferlösung ebenfalls reducirt) fehlte, wie bei Eingeweidewürmern, einigen Muscheln und bei hydropischen Flüssigkeiten, wurde auch Zucker nachgewiesen; in kranken, an Taurin reichen Lebern fand sich derselbe dagegen nicht. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung stellten Städeler und Frerichs mit Blut, Leber, Milz, Pankreas, Nieren, Kiemen, Herz und Eierstock des Hay's (*Scyllium canicula*), so wie mit Leber, Milz, Pankreas, Nieren, Hoden, Eileiterdrüse und Kiemen einiger Rochen (*Raja Batis* und *clavata*) an. Die mit grobem Glaspulver zerriebenen Organe wie das Blut wurden mit $1^1/_2$ bis 2 Vol. Weingeist wiederholt angerührt, abgeprefst, die filtrirten Auszüge verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen und das Filtrat wieder verdunstet. Der rückständige Syrup schied sich beim Behandeln mit heifsem absolutem Weingeist in einen wenig gefärbten löslichen, und in einen braunen unlöslichen Theil. In dem löslichen Theil wurde (nach dem Entfernen des Weingeistes, Fällen mit Bleiessig und Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff) in einigen Fällen etwas Leucin (in der Milz des Hay's auch eine Spur Tyrosin), stets aber viel Harnstoff gefunden. Der in Weingeist unlösliche Antheil wurde in Wasser gelöst und die beim freiwilligen Verdunsten sich bildenden Krystalle auf angefeuchtetem Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit. Sie bestanden aus Taurin oder Scyllit oder einem Gemenge beider. Sie wurden durch Bleiessig getrennt, welcher aus mäfsig con-

Scyllit.

Scyllit. centrirten Lösungen den Scyllit ausfällt (1). Bei der Milz des Hay's war dem Taurin auch etwas Tyrosin beigemengt. — Leucin und Tyrosin fanden sich nicht in den Organen des Rochen, auch nicht im Blut und mehreren Organen des Hay's. Nur die Milz, der Pankreas, die Kiemen und der Eierstock des Hay's enthielt unzweifelhaft etwas Leucin, die Milz auch etwas Tyrosin. Kreatin war nirgends aufzufinden. Dagegen enthielten sämmtliche Organe des Rochen und Hay (nur Milz, Pankreas, Kiemen und Eierstock des letzteren wurden nicht untersucht) grofse Mengen von Harnstoff, die 29 Pfund schwere Leber des Hay's mindestens 2 Unzen. In letzterer allein wurde Harnsäure gesucht und gefunden. Taurin ist in reichlicher Menge im Blut des Hay's, in kleinerer in Leber, Milz und Nieren des Rochen enthalten. Scyllit fand sich am reichlichsten in den Nieren des Rochen und des Hay's, aufserdem in der Leber und Milz des ersteren und in Leber und Kiemen des letzteren. Da sich nach Frerichs und Städeler in den Organen der Knochenfische (Schellfisch und Hecht) weder Taurin noch Scyllit noch Harnstoff auffinden läfst, so betrachten sie das Auftreten dieser Körper als eigenthümlich für die Knorpelfische und von diesen besonders für die als Plagiostomen (Rochen, Hayfische, Seekatzen) bezeichnete Abtheilung. Auch in den Muskeln und Nieren des kleinen Dornhay's (*Spinax Acanthias*) wurde viel Harnstoff gefunden, in den Muskeln neben Kreatin, in den Nieren neben etwas Taurin und Scyllit. — Der Scyllit ist nach Städeler und Frerichs in den Eigenschaften wie im Vorkommen mit

(1) Mit Beziehung auf die Angaben von Cloëtta (Jahresber. f. 1855, 747) über das Vorkommen von Taurin im Lungengewebe und den Nieren, dann nach Valenciennes und Fremy (Jahresber. f. 1855, 745) in der Muskelfaser der Auster und des Tintenfisches, erwähnen Frerichs und Städeler, dafs sie zwar Taurin im Schliefsmuskel und in den Kiemen der Auster, nicht aber im Schliefsmuskel, Mantel und in den Kiemen der Teichmuschel (*Anodonta anatina*) auffinden konnten.

Inosit verwandt und vielleicht von derselben Zusammensetzung. Er ist schwerer in Wasser löslich als dieser und krystallisirt in wasserfreien glasglänzenden monoklinometrischen Prismen, deren Basis auf die scharfe Kante aufgesetzt ist. Die Krystalle zeigen mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium nicht die Reaction des Inosits; sie schmecken schwach süfslich und die vollkommen neutrale wässerige Lösung wird durch Bleiessig kleisterartig gefällt, wie die des Inosits. Aus der Bleiverbindung läfst sich der Scyllit wieder unverändert abscheiden. Er ist unlöslich in absolutem Weingeist. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. löst ihn erst beim Kochen und langsam ohne Gasentwickelung auf. Die Lösung enthält unveränderten, durch Zusatz von Weingeist abscheidbaren Scyllit. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird er erst bei stärkerem Erhitzen zersetzt; er färbt sich nicht beim Kochen mit starker Natronlauge und reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Scyllit.

Bezold (1) hat, im Anschlufs an seine Arbeit über die Vertheilung von Wasser und von festen Substanzen im Organismus verschiedener Thierklassen (2), eine Anzahl Aschenanalysen von Wirbelthieren verschiedener Klassen und verschiedenen Alters angestellt. Von Säugethieren wurde die Asche eines 6 monatlichen menschlichen Fötus, von neugeborenen und von 14 tägigen weifsen Mäusen; von Vögeln die eines jungen Sperlings; von Amphibien die von erwachsenen Eidechsen, von *Bombinator igneus* und von 2 Tritonenspecies; von Fischen die von einjährigen Goldfischen (*Cyprinus auratus*) untersucht. Die Resultate dieser Thierchemie. Gehalt von Thierkörpern an Aschenbestandtheilen.

(1) Zeitschr. f. wissensch. Zoologie von Siebold u. Kölliker IX, 240; im Ausz. Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CI, 288. — (2) Jahresber. f. 1857, 547.

Gehalt von Thierkörpern an Aschenbestandtheilen. Analysen (bezüglich deren Einzelnheiten wir auf das Original verweisen müssen) fafst Bezold in mehreren (zehn) Sätzen zusammen, von welchen wir nur folgende anführen: Die untersuchten Wirbelthiere enthalten in der Einheit Körpergewicht nahe dieselbe Menge fixer Alkalien, nämlich im Durchschnitt 5,5 p. M.; Kali und Natron sind nahezu Aequivalent für Aequivalent vorhanden. Bei erwachsenen Individuen mittleren Alters beträgt die Menge der Phosphorsäure und der Erden zusammengenommen 30 p. M.; nach Nahrungs- und Altersumständen zeigen sich indessen für dieses Verhältnifs bedeutende Schwankungen. Bei Wirbelthieren, welche keine Hautverkalkung besitzen, stehen die alkalischen Erden zur Phosphorsäure übereinstimmend im Verhältnifs von 1 Aeq. der letzteren auf 2,2 Aeq. der ersteren; bei Wirbelthieren mit Hautskelett ist die relative Menge der letzteren unbestimmt gröfser. Der Gehalt an Chlor beträgt im vorläufigen Durchschnitt 1,3 p. M., der von Schwefel 1,7 p. M., der von Eisen 1,14 p. M., doch zeigen sich auch für diese erhebliche Schwankungen. Während der Gehalt des Organismus an fixem Alkali während des Wachsthums des Individuums weder zu- noch abnimmt, zeigt sich für andere Bestandtheile unter diesen Umständen eine Aenderung des Mengenverhältnisses, so namentlich bei den Säugethieren und Batrachiern bezüglich des Chlors, des Schwefels, der Phosphorsäure, der alkalischen Erden und des Eisens, für welche eine mehr oder weniger ausgesprochene Zunahme angenommen wird. Endlich giebt Bezold noch an, dafs aus dem Allem hervorgehe, dafs man aus der Zusammensetzung der Asche eines Wirbelthieres durchaus keinen Schlufs ziehen könne auf die Klasse, welcher das Thier angehöre.

Recklingshausen (1) hat einige Analysen junger

(1) Aus Virchow's Arch. XIV, 466 in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CI, 285.

menschlicher Knochen ausgeführt, und Oidtmann (1) publicirte eine Arbeit über die anorganischen Bestandtheile der Leber und der Milz, sowie der meisten anderen Drüsen. Wir verweisen auf die Abhandlungen.

Athmen.

In dem vorhergehenden Jahresber., S. 548 ff., wurden Untersuchungen von L. Meyer besprochen, welche zu dem, den früher herrschenden Ansichten widersprechenden, Resultate führten, die Aufnahme und Ausgabe der Kohlensäure bei dem Athmen sei ein einfacher Absorptionsvorgang, während die Sauerstoffaufnahme im Blut wesentlich durch eine, wenn gleich schwache, chemische Verwandtschaft bedingt werde. Untersuchungen über das Verhalten des Blutes gegen Gase und über den Respirationsprocefs, deren Ergebnisse mit diesen Resultaten ganz in Einklang stehen, sind 1858 von E. Fernet und von W. Müller veröffentlicht worden.

Fernet (2) hat seine Untersuchungen über das Verhalten des Bluts gegen Gase an die über die Absorption der Gase durch Salzlösungen (3) angeschlossen. Von wässerigen Flüssigkeiten, die nur Salze — namentlich Chlornatrium, phosphors. und kohlens. Natron — enthalten, geht er über zu solchen, die, wie das Blutserum, auch organische Stoffe enthalten. Er findet, dafs durch die Gegenwart organischer Substanzen, und speciell des Albumins, die Absorbirbarkeit der Kohlensäure durch die Flüssigkeit, wie sie nach dem Gehalt des Serums an unorganischen Salzen berechnet werden kann, nicht erheblich verändert wird; die von dem Druck abhängige Menge der absorbirten Kohlensäure wird durch den Gehalt des Serums an organischen Substanzen etwas verringert, aber chemische Bindung

(1) Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CI, 286. — (2) Compt. rend. XLVI, 620, 674; Instit. 1858, 127; im Ausz. aus Fernet's Thèse : du rôle des principaux éléments du sang dans l'absorption ou le dégagement des gas de la respiration, Paris 1858, in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CI, 11. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 268; diesen Jahresber., 35.

von Kohlensäure bewirken die letzteren nicht. Bezüglich der Absorption von Sauerstoffgas durch das Serum findet er hingegen, dafs, bei unbeträchtlicher Verminderung der von dem Druck abhängigen Menge des absorbirten Gases, die von dem Druck unabhängige Menge des absorbirt werdenden Gases durch die Anwesenheit organischer Substanzen erheblich vergröfsert ist. Die Anwesenheit der Blutkörperchen im Blut hat keine Einwirkung auf die Absorbirbarkeit der Kohlensäure, gegen welche sich das ganze Blut nahezu so wie das Serum verhält. Aber die Sauerstoffabsorption wird durch die Blutkörperchen sehr beträchtlich vergröfsert; die Menge Sauerstoff, welche als der vom Druck unabhängige Theil des absorbirt werdenden Gases unter Mitwirkung der Blutkörperchen vom Blut aufgenommen wird, ist 5mal gröfser als die, welche das Serum unter einem Druck von 1 Atmosphäre, oder 25mal gröfser als die, welche das Serum unter dem Partialdruck des in der Atmosphäre enthaltenen Sauerstoffs absorbirt. Fernet fand, wie früher R. F. Marchand (1), dafs die Absorption von Sauerstoff durch das Blut nicht sofortige Bildung von Kohlensäure zur Folge hat, und dafs durch das vom Gas befreite Blut lange ein Strom von Sauerstoffgas geleitet werden kann, ohne dafs das austretende Gas Kohlensäure enthält. Bei der Verbindung der Blutkörperchen mit dem Sauerstoff färben sie sich heller roth; Zusatz von Salzen zum Blut bewirkt nach Fernet diese Aenderung in der Farbe desselben in der Weise, dafs dadurch das Absorptionsvermögen des Serums gegen den Sauerstoff vermindert wird und bisher im Serum absorbirt gewesener Sauerstoff mit den Blutkügelchen in chemische Verbindung tritt.

W. Müller (2) prüfte die Richtigkeit der von Meyer aus seinen Versuchen über das Verhalten des Bluts gegen Gase gefolgerten Ansichten in der Art, dafs er untersuchte,

(1) J. pr. Chem. XXXV, 385. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 257.

ob sich die Consequenzen aus diesen Ansichten bei Versuchen über das Athmen lebender Säugethiere bewahrheiten. Wir können hier auf die Art der Ausführung dieser Versuche, wo die Lungen der Thiere mittelst einer in die Luftröhre luftdicht eingebundenen Röhre mit einem abgeschlossenen Luftraum in Verbindung gebracht wurden, nicht näher eingehen, und nur die allgemeineren Resultate dieser umfassenden Untersuchung hervorheben. Es ergab sich, dafs durch das Athmen der Sauerstoffgehalt in dem mit den Lungen des Thieres in Verbindung stehenden, ursprünglich mit atmosphärischer Luft gefüllten Raume bis auf 1 pC. und darunter vermindert werden konnte, wenn dieser Raum selbst sehr klein war; dafs aber bei gröfserem Athmungsraum, und unter dem Einflufs der Ermüdung des Thieres bei den Athembewegungen, Aufhören der Respiration und Scheintod bei viel gröfserem, bis zu 8 pC. betragendem Sauerstoffgehalt der Luft eintreten konnte. Bei den Versuchen wurde constant eine Verminderung der Luft im Athmungsraum constatirt, was damit im Zusammenhang steht, dafs die Kohlensäure aus der Athmungsluft in das Blut übetreten mufs, wenn der Partialdruck der Kohlensäure in der Luft den im Blute überwiegt. Müller hebt hervor, dafs das Verhalten des Sauerstoffs, bis auf geringe Spuren rasch aus der Athmungsluft durch das lebende Blut entfernt werden zu können, die Annahme einer chemischen Anziehung mindestens plausibler erscheinen läfst, als die einer einfachen Absorption, während die Aufnahme einer gewissen Menge von Kohlensäure in die Säftemasse des Thieres bei gesteigertem Druck dieses Gases im Athmungsraum sich am einfachsten aus dem Absorptionsgesetz ableitet. Bei allen Versuchen zeigte sich der Stickstoffgehalt des Athmungsraumes vermehrt. — Eine andere Versuchsreihe diente zur Bestätigung der Folgerung, dafs, wenn man ein Thier nach vorheriger Entfernung des in der Lunge vorhandenen und des im Blut absorbirten Stickstoffs, so weit diese (indem das Thier längere Zeit reines Sauerstoffgas einathmete

Athmen.

Athmen. und die Exspirationsluft stetig entfernt wurde) möglich ist, mit einem geschlossenen Luftraum in Verbindung bringt, welcher reinen oder nahezu reinen Sauerstoff enthält, das Volum der enthaltenen Luft sich beträchtlich verringern oder sogar gänzlich verschwinden mufs, indem der Sauerstoff trotz seines stetig abnehmenden Partiardrucks, weil hiervon unabhängig, in das Blut aufgenommen wird, während die Kohlensäure in Folge ihrer durch die fortlaufende Production stetig gesteigerten Spannung auf dem Wege der einfachen Absorption in dasselbe übertritt. Das Luftvolum nimmt unter solchen Umständen in der That nach einiger Zeit ab und kommt zum Verschwinden, wenn es klein genug ist, dafs die absolute Kohlensäuremenge zu gering ist um auf das Leben des Thieres nachtheilig einzuwirken; im anderen Falle machen sich die Wirkungen der Kohlensäure als die eines narcotischen Giftes vor der Verzehrung der Luft bemerkbar. — Weitere Versuche ergaben noch, dafs ein Sauerstoffgehalt der Luft, welcher $^2/_3$ von dem normalen Gehalt an diesem Gase beträgt, ohne wesentlichen Einflufs auf die Vorgänge der Respiration ist. Der Sauerstoffgehalt kann bis zum dritten Theil von dem der atmosphärischen Luft herabgedrückt werden, bis überhaupt ein merklicher Einflufs dieser Verminderung auf die Ausgiebigkeit des Luftwechsels in den Lungen zur Beobachtung kommt. Aber ein weiteres Herabsinken des Sauerstoffgehaltes bis zu 5 oder 4 pC. hat bereits Erscheinungen zur Folge, wie sie nur bei beträchtlichen Störungen der Sauerstoffaufnahme in das Blut zur Beobachtung kommen; und ein Herabsinken unter 3 pC. gestattet nicht mehr dem Blute die zur Erhaltung des Lebens nöthige Sauerstoffmenge aufzunehmen und führt raschen Tod unter ausgesprochenen Erstickungserscheinungen herbei.

In Uebereinstimmung damit, dafs der Sauerstoff in dem Blut nur zum kleineren Theile einfach absorbirt enthalten ist, fand Cl. Bernard (1), dafs das Blut bei niederer Tem-

(1) Aus Dessen Leçons sur les éffets des substances toxiques et médicamenteuses, Paris 1857, in Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. CI, 16.

peratur weniger Sauerstoff absorbirt als bei höherer. Das Blut der Säugethiere hört bei 38 bis 40°, das der Vögel bei 40 bis 44° auf, Sauerstoff aufzunehmen; dies sind zugleich die Wärmegrade, bei deren Eintritt der Tod der Thiere erfolgt. Blut aus verschiedenen Theilen desselben Thieres, oder Blut von Thieren unter verschiedenen Umständen (nüchternen oder verdauenden) nimmt ungleich viel Sauerstoff auf. Das Blut nimmt aus atmosphärischer Luft weniger Sauerstoff auf, als aus reinem Sauerstoffgas. Auf Bernard's Versuche über das Athmen in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, auch je nachdem schon länger darin geathmet wurde, und über den Einflufs der Kohlensäure auf den Organismus gehen wir hier nicht specieller ein.

Nach der Ansicht von Bernard (1) ist das venöse Blut von thätigen Drüsen roth, von unthätigen schwarz. Er schreibt diefs einer die Circulation beschleunigenden oder hemmenden Wirkung von zwei Arten von Nerven zu, welche indessen nicht blofs in den Drüsen, sondern auch in anderen Theilen des Organismus vorhanden sind. Er theilt ferner bezüglich der chemischen, mit diesen Farbenveränderungen im Zusammenhang stehenden, Verschiedenheit des Bluts mit (2), dafs das rothe Venenblut (wie auch das arterielle) reicher an Sauerstoff sei, als das schwarze Venenblut. Kohlenoxydgas hat, nach ihm, eine gröfsere Anziehung zu den Blutkörperchen, als Sauerstoff; es treibt den Sauerstoff aus denselben aus, während Sauerstoff seinerseits nicht mehr das Kohlenoxyd verdrängt (3). Bernard benutzt dieses Verhalten zur Bestimmung der Sauerstoffmenge im Blut, indem er 15 CC. des letzteren (bei Luftabschlufs in einer graduirten Röhre aufgefangen) mit 25 CC. Kohlenoxydgas bei 30 bis 40° einige Stunden unter Umschütteln Blut.

(1) Compt. rend. XLVII, 245; Instit. 1858, 271; Schmidt's Jahrb. f. die ges. Med. CI, 146. — (2) Compt. rend. XLVII, 393; Instit. 1858, 298. — (3) Vgl. auch Hoppe im Jahresber. f. 1857, 555.

Blut. in Berührung läfst. Jedes Blut werde hierbei (gewöhnlich ohne Aenderung des Gasvolums, sofern der Sauerstoff das Kohlenoxyd Volum für Volum verdränge) lebhaft roth. Durch Analyse des sich bildenden Gasgemenges findet Bernard für (100 Vol.) rothes Venenblut eines Hundes 17,26 Vol. Sauerstoff, für arterielles Blut 19,46 Volumprocent und für schwarzes Venenblut 6,40 Volumprocent. Das rothe Venenblut der Drüsen sei aufserdem ärmer an Wasser und Faserstoff und weit veränderlicher, rascher in schwarzes Blut übergehend, als das arterielle. — L. Meyer (1), welcher das Verhalten des Bluts zu Kohlenoxyd und zu Sauerstoff genauer untersuchte, findet, dafs beide Gase vom Blute nicht proportional dem Druck absorbirt, also chemisch gebunden werden. 1 Vol. Blut nimmt bei 0° und 1 M. Druck 0,128 bis 0,144 Vol. Kohlenoxyd oder 0,123 bis 0,129 Vol. Sauerstoff, also fast dieselben Volumina beider auf. Meyer schliefst hieraus, dafs ein und derselbe Blutbestandtheil die Gase binde. Aus einem Gemenge von Sauerstoff und Kohlenoxyd absorbirt das Blut zwar ein gleich grofses Gasvolum als aus jedem der Gase allein, allein es zeigt sich, dafs hierbei der Sauerstoff vom Kohlenoxyd Volum für Volum aus dem Blute verdrängt wird.

Gluge und Thiernesse (2) schliefsen aus von ihnen angestellten Versuchen, mit Beziehung auf die S. 559 angeführten Angaben Bernard's, dafs das venöse Blut der Niere während der Function dieses Organes purpurroth (nie aber so roth als arterielles Blut) sei; bei unterbrochener Nierensecretion sei es so dunkel, wie das der hinteren Hohlvene. Das venöse Blut der Parotis und Submaxillardrüse bleibe dagegen dunkel, selbst wenn diese Organe in Folge eines Reizes viel Speichel absondern.

(1) Aus Dessen Diss. de sanguine oxydo carbonico infecto, Vratisl. 1858, in Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. CI, 22. — (2) Instit. 1858, 265; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. CI, 147.

R. Schwarz (1) hat den nach Lehmann's Beobachtung (2) krystallisirbaren Blutfarbstoff, das *Hämatin*, der Analyse unterworfen. Zu seiner Darstellung wurde vom Serum möglichst befreiter, zerkleinerter Blutkuchen vom Rind ausgeprefst und die ablaufende Flüssigkeit in kleinen Portionen mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Oxalsäure unter Zusatz von Alkohol und viel Aether geschüttelt. Aus der nach einigen Minuten klar abgegossenen dunkelbraunen Lösung erhält man das Hämatin krystallisirt, wenn man dieselbe über einer gesättigten Chlorcalciumlösung mehrere Wochen lang stehen läfst. Es scheiden sich dann, neben oxals. Kalk, kleine schwarze, aus Würfeln zusammengesetzte Drusen ab, welche durch verdünnte Salzsäure vom oxals. Kalk getrennt werden. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung für sich bilden sich ebenfalls aber weniger deutliche Krystalle; stets ist die Menge derselben nur unbedeutend. Die aus Pferdeblut wie oben angegeben erhaltene Hämatinlösung lieferte nach theilweisem Verdunsten im Wasserbade beim Stehen kleine, im durchfallenden Licht rothbraune, schilfblatt- oder spindelförmige Krystalle. Amorph gewinnt man das Hämatin, wenn man von der Lösung etwas über $^{1}/_{3}$ des Aethers abdestillirt und den Rückstand mit viel Wasser vermischt. Die niederfallenden schwarzbraunen Flocken werden durch Decantiren mit Wasser ausgewaschen und dann zur Entfernung eiweifsartiger Körper so lange mit concentrirter Essigsäure ausgekocht, als Ferrocyankalium noch eine Trübung hervorbringt. Zuletzt wird der Niederschlag successiv mit Wasser, Alkohol, Aether und nochmals mit Wasser behandelt. Auch die krystallisirte Verbindung erleidet bei dieser Behandlung keine Veränderung. Das so bereitete Hämatin ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Blut.

(1) Zeitschr. für die ges. Naturwissensch. XI, 225. — (2) Jahresber. f. 1855, 737.

Blut. in kaltem Alkohol und in Aether, theilweise (?) löslich in heifsem Alkohol, leicht löslich in angesäuertem Alkohol und daraus durch Wasser wieder fällbar. Durch Kochen mit Bleihyperoxyd wird diese Lösung entfärbt. Auch in schwach alkalischen Flüssigkeiten ist das Hämatin leicht löslich, nicht aber in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure. Silber-, Blei- und Kupfersalze erzeugen in der ammoniakalischen Lösung Niederschläge. Beim Verbrennen hinterläfst es Eisenoxyd mit geringen Mengen von phosphors. Kalk. Die von Schwarz mit amorphem und mit krystallisirtem Hämatin (aus Pferdeblut) angestellten Analysen gaben nachstehende Resultate, welche den von Mulder erhaltenen nahe stehen :

	Amorphes Hämatin		Krystallisirtes Hämatin aus Pferdeblut	Berechnet $C_{46}H_{22}N_3O_6Fe$	Mulder gefunden
Kohlenstoff	64,12	63,89	64,03	66,34	65,58
Wasserstoff	5,31	5,28	5,6	5,26	5,30
Stickstoff	10,19	—	10,17	10,10	10,54
Sauerstoff	11,00	—	—	11,55	11,85
Eisen	6,36	—	—	6,78	6,73
Phosphors. Kalk	3,02	—	—		

Mulder berechnete die Formel $C_{44}H_{22}N_3O_6Fe$, welche sich von der obigen durch einen Mindergehalt von C_2 unterscheidet.

P. S. Denis (1) giebt an, aus den Blutkörperchen einen eiweifsartigen Körper, das *Globulin*, dargestellt zu haben. Derselbe sei unlöslich in Wasser und werde durch eine nicht gesättigte Lösung von Chlornatrium zähe. Durch Aether wird die Flüssigkeit, von welcher die Blutkörperchen durchtränkt sind, coagulirt, was dieselbe vom Serum unterscheidet. Nach der Trennung des Plasma von den Körperchen, mittelst einer Auflösung von schwefels. Natron, läfst sich aus ersterem durch Sättigen mit Chlornatrium die eiweifsartige Substanz ausfällen, aus welcher der Faserstoff sich bildet. In Wasser gelöst bilde diese Substanz nach etwa 10 Minuten

(1) Compt. rend. XLVII, 996; Instit. 1858, 426.

Blut.

ein Coagulum, farblos und durchsichtig wie Fibrin; ein Theil derselben bleibe in Auflösung, ganz wie diefs auch im Blute selbst stattfinde.

E. Witting (1) hat das Blut des Flufskrebses (*Astacus fluviatilis*) und der Malermuschel (*Unio pictorum*) untersucht. — Das Blut des Krebses ist beim Ausfliefsen farblos, wasserklar, dünnflüssig, reagirt sehr schwach alkalisch und giebt mit Essigsäure einen im Ueberschufs derselben löslichen Niederschlag. Es gerinnt an der Luft wie beim Kochen zu einer Gallerte, bildet also, wie das Blut der Wirbelthiere, Blutkuchen und Serum; ersterer besteht aus einer dem Fibrin ganz ähnlich sich verhaltenden Substanz, letzteres enthält Eiweifs. Zucker oder Harnsäure war nicht nachweisbar. — Das leichtflüssige, stark alkalisch reagirende Blut der Muschel ist fast farblos, mit kaum merklichem Anflug in's Bläuliche, gerinnt weder beim Kochen noch beim Stehen an der Luft, es setzen sich aber unmittelbar nach dem Ausfliefsen weifsgelbliche, nach und nach zunehmende Flocken und Körnchen ab, welche unter dem Mikroscop als ein characteristisches, fibrinähnliches Gewebe von schwarzen feinen Fasern, zum Theil zu zelligen Figuren verschlungen, erscheinen. Dieser Körper ist, wie die Gallerte des Krebsblutes, in salpeterhaltigem Wasser theilweise löslich; seine Lösung in Schwefelsäure ist prachtvoll violettpurpurfarbig. Die über dem fibrinartigen Absatz stehende alkalische Flüssigkeit trübt sich beim Kochen, aber nicht mit Essigsäure; durch Salpetersäure, Sublimatlösung und Gallustinctur wird sie gefällt (2). — Das Blut des Flufskrebses

(1) J. pr. Chem. LXXIII, 121; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 491. — (2) Bezüglich des Farbstoffs des Krebses giebt Witting an, derselbe sei grünlichblau, stellenweise roth, und bei Thieren mit älterer Schale zwischen dieser und einer dünnen Membran an den höckerigen inneren Theilen der Schale abgelagert; er wird mit Ammoniak purpurroth. Bei Krebsen mit zarter Schale befindet sich der blaue oder braungrüne Farbstoff theils auf, theils unter einer zarten Haut, welche

enthält 90,89 pC. Wasser, 1,55 pC. Salze und 7,56 pC. organische Substanz. In der alkalisch reagirenden kohlensäurefreien Asche fand Witting aufser den gewöhnlich im Blute vorkommenden und ebenfalls quantitativ bestimmten Salzen 2,49 pC. Kupferoxyd.

Milch. Schlofsberger (1) fand in der Milch der bedeutend vergröfserten Brust einer Frau den bedeutenden Fettgehalt von 28,5 pC. Normale menschliche Milch enthält nach Vernois und Becquerel 2,5 bis 5,9 pC. Fett.

Filhol und Joly (2) haben die Milch von Schafen verschiedener Raçen mit folgendem Resultat analysirt :

	Dishley	Southdown	Merino	Lauraguais	Tarascon
Caseïn	7,50	7,90	9,02	8,30	8,05
Butter	5,00	3,70	7,60	10,40	10,40
Zucker	5,80	5,35	4,37	4,16	4,16
Extract. Mat. u. Salze	0,70	0,55	0,61	0,16	0,16
Wasser	81,00	82,50	78,40	76,98	77,28

Hiernach ist die Milch der englischen und der Merino-Schafe ärmer an Butter, als die der beiden anderen Schaf-Raçen. Filhol und Joly lassen es dahin gestellt, ob dieses Resultat ein zufälliges oder allgemeines sei; die demselben Eigenthümer gehörenden Schafe waren indessen alle in gleicher Weise genährt.

Pankreatischer Saft. W. Keferstein und W. Hallwachs (3) widerlegen die Angaben von Cl. Bernard und von L. Corvisart (4),

zwischen Schale und Fleisch liegt. Der Farbstoff löst sich in Alkohol mit bläulicher, später rother Farbe, mit Ammoniak wird er carmoisinroth, mit Essigsäure ziegelroth, ebenso beim Kochen mit Wasser. Die durch Alkalien erzeugte rothe Farbe verschwindet durch Salzsäure und Salpetersäure. Witting schliefst hieraus, dafs die braungrüne Farbe des Farbstoffs die ursprüngliche sei. — (1) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 64; Arch. Pharm. [2] XCVII, 288; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 254; Chem. Centr. 1859, 79. — (2) Compt. rend. XLVII, 1013; Instit. 1859, 13; Chem. Centr. 1859, 158. — (3) Nachrichten der königl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1858, Nr. 14, 145; Chem. Centr. 1858, 641; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. CI, 154; Instit. 1858, 378. — (4) Gaz. hébd. IV, Nr. 15, 16, 19.

nach welchen der pankreatische Saft eben so auflöslich auf Albumin wirken soll, wie der Magensaft. Sie finden, wie früher schon Bidder, Schmidt u. A., dafs der pankreatische Saft coagulirtes Eiweifs nicht löst. — Auch M. Schiff (1) giebt an, in einer Notiz über die Rolle, welche der pankreatische Saft und die Galle bei Aufnahme der Fette spielen, dafs die normale Pankreasflüssigkeit Eiweifs und gekochtes Fleisch ganz unverändert lasse und Käse bald desaggregire, aber ebenfalls nicht löse, auch wenn sie mit Galle vermischt oder angesäuert werde.

Amnios- und Allantoïs-flüssigkeit.

A. Majewski (2) hat die Amnios- und Allantoïsflüssigkeit zu verschiedenen Perioden des embryonalen Lebens bezüglich ihres Gehaltes an festen organischen und unorganischen Bestandtheilen, Eiweifs, Zucker, Harnstoff, Phosphorsäure nnd Schwefelsäure untersucht. Wir müssen in Betreff der Resultate auf die Abhandlung verweisen.

Gehirn.

W. Müller (3) hat eine weitere Abhandlung über die chemischen Bestandtheile des Gehirns publicirt. Die im vorigen Jahresberichte als Bestandtheile des Gehirns nachgewiesenen Körper — Harnsäure, Inosit, Kreatin, die Verbindung $C_8H_9NO_4$, flüchtige Säuren und Milchsäure — sind in dem wässerigen Auszuge des Gehirns enthalten, nach vorherigem Coaguliren unter Zusatz von Bleizuckerlösung. Aus diesem Coagulum hat Müller neben viel Cholesterin feste und flüssige fette Säuren, einen phosphorhaltigen und einen neutralen stickstoffhaltigen Körper unter Anwendung des nachstehenden Verfahrens abgeschieden. Erschöpft man das Coagulum heifs mit Alkohol oder besser mit einer Mischung aus gleichen Vol. Alkohol und Aether, so scheidet sich aus dem erkaltenden Filtrat eine reichliche Menge

(1) Untersuchungen zur Naturlehre des Menschen u. s. w. von J. Moleschott II, 346. — (2) Dissertatio de substantiarum, quae liquoribus amnii et allantoidis insunt, rationibus diversis vitae embryonalis periodis, Dorpat 1858; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. CI, 155; J. pr. Chem. LXXVI, 99. — (3) Ann. Ch. Pharm. CV, 361; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 103.

Gehirn. einer weifsen, flockigen Masse ab, welche beim Trocknen rothgelb und krystallinisch wird. Sie besteht aus Cholesterin, $C_{28}H_{24}O$, einem phosphorhaltigen sauren Körper und aus dem neutralen stickstoffhaltigen Körper, welchen Müller *Cerebrin* nennt; sie werden durch Behandlung mit kaltem Aether getrennt, in welchem das Cerebrin unlöslich ist. Die so gewonnene rothe ätherische Lösung hinterläfst nach dem Verdunsten des Aethers einen Krystallbrei, welcher (wie auch die in der Mutterlauge des Cholesterins und Cerebrins enthaltenen Fette) mit Bleioxyd und Alkohol gekocht unlösliche Bleisalze der fetten Säuren bildet, während das Cholesterin aus der heifs filtrirten Lösung krystallisirt. Die in Alkohol unlösliche getrocknete Bleiverbindung trat an kalten Aether eine rothgelbe, wachsartige Substanz ab, aus welcher durch siedenden Alkohol eine kleine Menge eines leicht zersetzbaren Bleisalzes ausgezogen werden konnte. Die ätherische Lösung des in Alkohol nicht löslichen Theils war dunkelroth, reagirte alkalisch und hinterliefs beim freiwilligen Verdunsten einen spröden rothbraunen Körper, welcher bei der Analyse sich als ein Gemenge von Bleisalzen auswies, deren Säuren weder Schwefel noch Stickstoff, wohl aber Phosphor (im Bleisalz 3,72 pC. betragend) enthielt. Durch Zersetzung des in Alkohol vertheilten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung wurde eine rothbraune zähe saure Masse erhalten, die ihre Löslichkeit in Alkohol theilweise verloren hatte. Sie ist weder die Glycerinphosphorsäure Gobley's (deren Bleisalz in Aether unlöslich, das Barytsalz in Wasser löslich ist), noch die Oelphosphorsäure Fremy's, welche nur in Aether löslich ist. Das *Cerebrin*, dessen Darstellung oben angegeben ist (1),

(1) Müller deutet an, dafs der von ihm Cerebrin genannte Körper derselbe sei, welcher von Vauquelin schon 1813 erhalten und als phosphorhaltig beschrieben wurde. Couërbe habe ihn durch Aether in Cholesterin und Cerebrot zerlegt. Von der aus Couërbe's Cerebrot

bildet nach wiederholtem Lösen in Weingeist ein weifses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches unter dem Mikroscope als rundliche Kugeln erscheint. Es ist löslich in kochendem Weingeist und Aether, unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Auch in Ammoniak, Barytwasser und Kalilauge ist es unlöslich. Auf Platinblech verbrennt es mit eigenthümlichem Horngeruch, ohne einen Rückstand zu lassen. In kochendem Wasser quillt das Cerebrin wie Stärke auf und bildet eine dünne Emulsion, welche weder beim Erkalten noch durch Alkalien, Säuren oder Metallsalze sich verändert. Der beim Verdampfen bleibende Rückstand verhält sich wieder wie Cerebrin. Beim Kochen mit Salzsäure bildet sich ein brauner harzartiger, in Säuren und Alkalien unlöslicher Körper; mit Salpetersäure verwandelt es sich in der Siedhitze unter Entwickelung rother Dämpfe in ein beim Erkalten erstarrendes Oel. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine dunkelpurpurrothe Lösung, welche wie die der Gallensäuren durch Wasserzusatz unter Abscheidung gelblicher zäher Flocken entfärbt wird. Bei 80° wird das Cerebrin zersetzt, indem es sich bräunlichgelb färbt. Aus den Analysen, welche Müller mit dem bei 75° getrockneten Cerebrin anstellte, berechnet er die Formel $C_{34}H_{33}NO_{6}$. Gehirn.

F. Hoppe (1) hat gefunden, dafs Cholesterin und die verschiedenen Säuren der Galle in ihren Lösungen sehr deutliche Drehung der Polarisationsebene des polarisirten Lichts bewirken. Die von ihm aus seinen, theils mit einem Mitscherlich'schen, theils mit einem Ventzke'-Soleil'-schen Polarisations-Apparate angestellten Beobachtungen für das spec. Drehungsvermögen abgeleiteten Werthe sind für: Galle.

dargestellten Cerebrinsäure Fremy's hat schon Bibra angegeben, dafs sie nicht die Eigenschaften einer Säure besitze. — (1) Arch. f. pathol. Anat. XV, 126; Chem. Centr. 1859, 65.

Galle.

	rothes Licht	gelbes Licht
Cholesterin . . .	— 27°,5	— 34°,0
Choloïdinsäure . .	+ 31°,3	+ 38°,8
Cholalsäure . . .	+ 24°,6	+ 27°,7
Taurocholsäure .	+ 24°,9	+ 25°,3
Glycocholsäure . .	+ 27°,2	+ 29°,9
Hyoglycocholsäure	?	+ 2°,0
Hyocholoïdinsäure	?	+ 23°,6

In Verbindung mit Natron zeigte die Hyoglycocholsäure keine Drehung; die übrigen Säuren wurden in ihrem Drehungsvermögen durch die Verbindung mit Alkali nicht beeinträchtigt.

Schlofsberger (1) theilt eine von Vogtenberger ausgeführte Analyse der Galle eines Wels mit. Die gelbbraune Galle war neutral und besafs einen eigenthümlichen Fischgeruch. Sie enthielt :

Wasser	Gallens. Salze	Fett	Schleim u. Farbstoff
94,48	3,68	0,23	1,48

Die gallens. Salze gaben 5,12 pC. Schwefel, woraus geschlossen wird, dafs in der Fischgalle neben weit vorherrschender Taurocholsäure doch auch etwas Glycocholsäure vorhanden sei.

Ch. Wetherill (2) fand in der Asche der Galle einer Süfswasserschildkröte (*Emys geographica*) und einer Salzwasserschildkröte (*Emys insculpta*) neben vorwiegenden Kalisalzen auch Natronsalze. Die trockene Galle der ersteren hinterliefs 5,5 pC., die der anderen Schildkröte 6,3 pC. Asche.

Zucker im Organismus.

Moos (3) findet, dafs der bei gesunden Kaninchen auf 1/2 Kilogrm. Körpergewicht 0,7 Grm. betragende Zuckergehalt der Leber nach Durchschneidung des Lungen-Magen-Nerven mit dem Körpergewicht constant, und zwar bis auf

(1) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 66; Arch. Pharm. [2] XCVII, 285; Chem. Centr. 1859, 64; J. pr. Chem. LXXVI, 128. — (2) J. pr. Chem. LXXVI, 61; Chem. Centr. 1859, 175. — (3) Aus den Verhandl. des naturhist. - med. Vereins zu Heidelberg, Jan. 1858 in Chem. Centr. 1858, 273.

0,1 Grm. abnehme, niemals verschwindet er aber ganz. Auch bei Hunden zeigte sich der Zuckergehalt der Leber nach Durchschneidung des Vagus sehr gering. Er findet den Grund hierfür theils in der bei Durchschneidung des Nerven eintretenden bedeutenden Abnahme des Körpergewichts und aller Secretionen, somit auch der Absonderung des Leberzuckers, theils in der stets eintretenden Abstinenz oder gänzlicher Inanition. — Bei electrischer Reizung des Rückenmarks bei Fröschen tritt nach sehr kurzer Zeit Zuckerharnruhr und vermehrte Urinabscheidung überhaupt ein. Nach Unterbindung der Lebergefäfse findet nur noch letzteres, aber keine Zuckerausscheidung mehr statt. Nach Durchschneidung des Rückenmarks bei Fröschen ist die zuckerbildende Function der Leber schon nach 15 bis 20 Stunden aufgehoben. Zucker im Organismus.

Nach Versuchen von Poisseuille und J. Lefort (1) enthält die Leber von Fischen, Reptilien, Vögeln und Säugethieren unmittelbar nach dem Tode des Thieres stets eine nicht unbeträchtliche Menge Zucker; das Vorkommen desselben in anderen Organen sei dagegen nur zufällig und von besonderen physiologischen Bedingungen abhängig. Bei in Verdauung begriffenen Thieren enthält auch die Lymphe mehr oder weniger Zucker (2), stets aber mehr als der Chylus desselben Thieres.

In einem an die Academie de médecine in Paris erstatteten Bericht über die Bildung von Glycogen im thierischen Organismus theilt Poggiale (3) als Ergebnifs seiner Versuche mit, dafs die Darstellung des in seinen Eigenschaften zwischen Stärkmehl und Dextrin stehenden Glycogens mittelst Eisessig den anderen Verfahrungsweisen vorzuziehen sei. Dasselbe komme, wenn in einer concentrirten Abkochung von Leber oder von Muskelfleisch ent-

(1) Compt. rend. XLVI, 565; J. pr. Chem. LXXIII, 467. — (2) Compt. rend. XLVI, 677. — (3) J. pharm. [3] XXXIV, 99.

Zucker im Organismus. halten, nach vorherigem gelindem Erwärmen mit Speichel durch Bierhefe in Gährung, unter Kohlensäureentwickelung. Bei ausschliefslich mit Fleisch genährten Hunden ist das Glycogen nur in der Leber vorhanden; es findet sich auch reichlich in der Leber von Pflanzenfressern, und nur dann auch in anderen Organen, wenn die Nahrung der Thiere reich an stärkmehlartigen Substanzen ist, so namentlich in dem Muskelfleisch gut genährter Pferde.

Kekulé (1) empfiehlt die Methode von Bernard (2) zur Darstellung des Glycogens aus der Leber als zweckmäfsig. Bei halbstündigem Kochen mit starker Kalilauge erhält man es vollkommen stickstofffrei; der aus Kalksalzen bestehende Aschengehalt läfst sich durch wiederholtes Lösen in starker Essigsäure oder kalter verdünnter Salpetersäure und Fällen mit Alkohol fast ganz entziehen. Kekulé bestätigt bezüglich der Eigenschaften des Glycogens die Angaben von Bernard, Hensen und Pelouze. Es ist weifs, völlig amorph und wird durch Jod violett oder rothbraun gefärbt. Die wässerige Lösung opalescirt, wird aber beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure rasch klar, aber erst beim fortgesetzten Kochen bildet sich Zucker. Die Analyse entsprach der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$. In der Kaninchenleber wurde im Mittel 2 pC. Glycogen gefunden.

Harn. E. Brücke (3) hat nachgewiesen, dafs der Harn gesunder Menschen Zucker enthält. Der Harn färbt sich, mit Kali gekocht, tiefer gelb und reducirt kleine Mengen von Wismuthoxyd und Kupferoxyd, aber das aus letzterem gebildete Kupferoxydul wird durch gleichzeitig entstandenes Ammoniak an der Fällung verhindert, woraus sich die den Angaben von Blot widersprechenden Versuche von Leconte (4) erklären. Brücke hebt hervor, dafs der Zucker-

(1) Aus den Verhandl. des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg, Jan. 1858 in Chem. Centr. 1858, 800. — (2) Jahresber. f. 1857, 552. — (3) Wien. Acad. Ber. XXVIII, 568; XXIX, 346; J. pr. Chem. LXXIV, 108, 115; Chem. Centr. 1858, 487, 518, 705. — (4) Jahresber. f. 1857, 564.

gehalt des Harns entweder unmittelbar aus dem Blute, oder aus der Indigo bildenden Substanz Schunck's (1) abstammen könne. Versetzt man nach Brücke 50 bis 200 CC. Harn mit so viel starkem Alkohol, dafs die Flüssigkeit etwa $^4/_5$ absoluten Alkohols enthält (auf je 10 CC. Harn 54 CC. eines Alkohols von 94,4 Volumprocent), filtrirt nach einiger Zeit und fügt dem Filtrat tropfenweise nur so viel von einer alkoholischen Lösung zu, bis rothes Lackmuspapier entschieden gebläut wird, so bedeckt sich nach 24stündigem Stehen der Boden und die Wände des Gefäfses mit einem krystallinischen Ueberzuge, der am meisten Zuckerkali enthält, wenn er büschelförmig krystallinisch ist; grobkörnige oder drusige Massen, die sich bisweilen finden, gehören anderen gleichzeitig ausgeschiedenen Substanzen an. Dieser von der überstehenden Flüssigkeit sorgfältig getrennte Niederschlag färbt sich, in wässeriger Lösung mit Kali gekocht, tief bernsteingelb, reducirt in alkalischer Lösung Kupferoxyd zu rothem, sich ausscheidendem Oxydul und schwärzt mit Kali und basisch-salpeters. Wismuthoxyd (nicht zu kurze Zeit) gekocht das letztere. Harn.

A. Klinger (2) hat nachgewiesen, dafs bei der Gährung von diabetischem Harn aufser der in gröfserer Menge auftretenden Essigsäure und Buttersäure auch Ameisensäure und Propionsäure sich bilden. Neubauer (3) fand nur Essigsäure, Fonberg (4) nur Buttersäure.

J. Scherer (5) hat Harn, Blut, Galle, Milz und Leber bei acuter gelber Leberatrophie mit folgendem Resultat untersucht. Der Harn war einige Tage vor dem Tode des Individuums eiweifsfrei, zeigte die Reaction des Gallenfarbstoffs in dem flüssigen Theil wie in dem Sediment. Gallensäuren, Hippursäure, Zucker und Tyrosin waren nicht darin

(1) Jahresber. f. 1857, 564. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVI, 18; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 447; Chem. Centr. 1858, 526. — (3) Jahresber. f. 1856, 712. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 931. — (5) N. Jahrb. Pharm. IX, 286.

Harn. nachweisbar, wohl aber Leucin. Das Blut der Hohlvene und des rechten Herzens enthielt ziemlich viel Leucin, kein Tyrosin; die Galle war frei von beiden Körpern. Die Milz enthielt Hypoxanthin, etwas Leucin, Spuren von oxals. Kalk, aber wenig Tyrosin und keinen Inosit. In der Leber fand sich Tyrosin (0,098 Grm.), Hypoxanthin und Xanthoglobulin und (1,386 Grm.) Leucin.

A. Weismann (1) hat, wie auch Hallwachs (2), Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob die Hippursäurebildung von der Nahrung und dann von welchen Bestandtheilen derselben abhänge, oder ob sie ein Product des Stoffwechsels sei. Er gelangt zu der Ansicht, bei den Pflanzenfressern hänge die Entstehung der Hippursäure hauptsächlich von der Nahrung ab, und zwar von dem unlöslichen Theil des Pflanzenkörpers, welcher, als incrustirende Substanz oder Lignin bezeichnet, mit der Cellulose mechanisch eng verbunden und nach der von Schulze (3) dafür angenommenen Formel $C_{38}H_{24}O_{20}$ nicht auf eine Benzoylverbindung zurückführbar sei. Weismann fand, dafs der Harn von Kaninchen, welche mit ligninreichem Futter (Waizenkleie, Leinölkuchen, Hafer, Roggenstroh, mit Wasser, Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien erschöpften Gräsern) genährt wurden, viel Hippursäure enthält, dafs dieselbe aber fehlt oder richtiger auf ein Minimum herabsinkt bei anderen Futterarten (kleienfreiem Brot, enthülsten Erbsen, Bouillon) und beim Hungern. Auch beim Menschen enthält der Harn bei theilweise vegetabilischer Nahrung bedeutend mehr Hippursäure, niemals ist derselbe aber ganz frei davon, selbst nicht bei rein animalischer Kost, bei Gesunden wie den verschiedensten Kranken (2 bis 4 Wochen lang mit

(1) Ueber den Ursprung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser (gekrönte Preisschrift), Göttingen 1857; Henle und Pfeufer's Zeitschr. f. rat. Med. [3] II, 332; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 106; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. XCIX, 145. — (2) Jahresber. f. 1857, 565. — (3) Jahresber. f. 1857, 491.

Milch und Bouillon genährten Typhuskranken), was darauf hindeutet, dafs die zur Hippursäurebildung nothwendige Benzoësäure durch den Stoffwechsel aus Proteïnsubstanzen geliefert werden kann (1). Weismann ermittelte, dafs sein Harn bei gemischter Nahrung (im Durchschnitt von 26 Beobachtungen) 0,145 pC. (täglich 2,473 Grm.), bei rein animalischer Kost (im Mittel von 8 Beobachtungen) dagegen nur 0,080 pC. (täglich 0,765 Grm.) Hippursäure enthielt. Auch bei mehr als 7 Tage andauernder Brodnahrung verringerte sich der 0,070 pC. betragende Hippursäuregehalt nicht weiter. Harn.

Kraut (2) fand den Harn von auf die Weide gehenden Kühen klar, sauer, frei von kohlens. Salzen, und den Nachmittagsharn so reich an Hippursäure, dafs von 120 Quartier auf blofsen Zusatz von Salzsäure über 1000 Grm. Hippursäure erhalten wurden. Der ebenfalls saure Morgenharn war ärmer an Hippursäure.

Aus dem Harn eines Hundes, welcher mit Fett allein und mit Fett und wenig Fleisch gefüttert worden war, erhielt Liebig (3) durch Abdampfen, Zusatz von Salzsäure und längeres Stehen einige Grammen Kynurensäure. Bei Fleischfütterung fanden sich nur Spuren davon im Harn. Läfst man einen Brei von Kynurensäure, wie man ihn durch Ausfällen einer alkalischen Lösung mittelst Salpetersäure erhält (4), an einem warmen Orte mehrere Wochen stehen, so verwandelt er sich in glasglänzende, lange vierseitige Nadeln. In Alkalien aufgelöst und durch Säuren gefällt nehmen sie die ursprüngliche Beschaffenheit wieder an. Die Kynurensäure ist eine äufserst schwache Säure. Das Kali-, Baryt- und Kalksalz krystallisiren leicht und reagiren alkalisch; aus der Lösung in Barytwasser wird die

(1) Vgl. auch Städeler im Jahresber. f. 1857, 587. — (2) Aus dem Journ. f. Landwirthsch., VI. Jahrg., Heft 9, 483 in Chem. Centr. 1858, 881. — (3) In der S. 545 angef. Abhandl. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 606.

Säure durch Kohlensäure ausgefällt. Zwei Analysen der Säure gaben 61,6 bis 61,9 pC. Kohlenstoff, 4,7 bis 4,4 Wasserstoff und 8,7 bis 9,4 Stickstoff. Beim Erhitzen für sich und mit Kalk liefert sie ein flüchtiges Oel von dem Geruch des Benzonitrils. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird sie nicht merklich verändert.

Seidenwürmer. E. Peligot (1) hat sich in einer weiteren Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Seidenwürmer (2) mit der Substanz beschäftigt, aus welcher die äufsere Hülle, die Haut dieser Thiere besteht. Schon Lassaigne hat nachgewiesen, dafs die Haut der Seidenwürmer der Einwirkung concentrirter Kalilauge widersteht und sich in dieser Beziehung ähnlich verhält, wie die harte, lederartige, Chitin genanten Substanz der Flügeldecken und des Skeletts der Coleopteren (3). Für die mit Kali, Alkohol, Aether, Essigsäure und (bei II.) auch mit übermangans. Kali behandelte Hüllensubstanz der Seidenwürmer fand Peligot nachstehende Zusammensetzung :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
I.	48,13	6,90	8,30	36,67
II.	47,38	7,02	6,15	39,45.

Indem Peligot, von der Voraussetzung ausgehend, das Chitin bestehe aus Cellulose und einem stickstoffhaltigen Körper, eine gröfsere Menge sowohl frischer wie in Alkohol aufbewahrter Seidenwürmer mit concentrirter und heifser Kalilauge bis zur Zerstörung aller inneren Organe, sodann mit verdünnter Schwefelsäure behandelte, erhielt er die Häute als durchsichtige, an beiden Enden offene Röhren, welche bei nochmaliger Behandlung mit Schwefelsäure (mit 6 Aeq. Wasser) 44 pC. an Gewicht verloren, aber noch 5,8 pC. Stickstoff enthielten. Bei mehrstündiger Behandlung in der Wärme oder mehrtägiger in der Kälte mit einer concentrirten Auflösung von übermangans. Kali, dann (zur Ent-

(1) Compt. rend. XLVII, 1034. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 582; f. 1852, 699. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 595.

fernung des Manganoxyds) mit zweifach-schwefligs. Natron, zuletzt mit Salzsäure, verwandelten sich die Häute in eine weifse verfilzte Masse von dem Aussehen der Cellulose, wie sie zur Papierbereitung dient, der Stickstoffgehalt hatte sich aber nicht merklich vermindert. Diese verfilzte Masse entwickelte bei fortgesetztem Kochen mit Kali kein Ammoniak, wohl aber wenn man dieselbe in einem Silbertiegel mit einem dicken Brei von Kalihydrat auf 100° erhitzte. Es entstand hierdurch nach 8 tägiger Einwirkung, ähnlich wie mit Eiweifskörpern, eine Art Seife, aus deren Lösung durch Säuren eine fette Säure abgeschieden wurde; aufserdem erzeugte sich, wie mit Cellulose, Oxalsäure. Obwohl auf diese Weise 65 pC. der Substanz zerstört waren, so enthielt der Rückstand doch noch 6,2 pC. Stickstoff. Dieses Verhalten scheint anzudeuten, dafs das Chitin entweder eine homogene Substanz, ein einziges Individuum, oder doch ein Gemenge oder eine Verbindung von zweien oder mehreren Körpern ist, welche sich unter obigen Einflüssen gleichzeitig in der Art verändern, dafs der Rückstand diese Körper noch in denselben Verhältnissen enthält. Bringt man zu dem so behandelten und vorher durch Wasser aufgeweichten Chitin unter dem Mikroscop etwas Schwefelsäure und Jod, so färben sich einige Stellen der Masse blau, wie dies auch mit Cellulose stattfindet. Noch leichter tritt die Färbung ein, wenn man die Häute einige Tage in einer verdünnten alkoholischen Jodlösung liegen läfst. Mit Schwefelsäure betupft erscheinen dann zahlreiche zuerst grünliche, dann indigblau werdende Stellen. Läfst man das Chitin der Seidenwürmer einige Tage kalt mit einer Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak in Berührung, so löst sich ein kleiner Theil auf; Salzsäure erzeugt in der durch Asbest filtrirten Flüssigkeit einen gallertartigen Niederschlag, der sich nach dem Waschen mit kaltem Wasser unter dem Mikroscop mit Jod und Schwefelsäure wie Cellulose blau färbt. Peligot betrachtet diefs als einen Beweis, dafs das Hüllengewebe der Seidenwürmer Cellulose

Seidenwürmer.

enthält. Die hornartige Substanz des Hummers zeigt bei gleicher Behandlung dieselbe Erscheinung. Für das Vorhandensein von Cellulose im Chitin spricht auch die Beobachtung von Berthelot, dafs sich aus demselben Zucker bildet (vgl. S. 482).

Schnecken. Gobley (1) findet, dafs die Schale der (etwa 70 pC. Wasser enthaltenden) Weinbergsschnecke fast ganz aus kohlens. Kalk mit wenig phosphors. Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und thierischer Materie bestehe. Das Thier selbst enthält einen eigenthümlichen Schleim, welcher etwas kohlens. Kali enthält und defshalb alkalisch reagirt, nach dem Trocknen sich wieder in Wasser löst, diese Eigenschaft aber nach einiger Zeit verliert. Die von Figuier als *Helicin* bezeichnete fette Materie unterscheidet sich nach Gobley nicht von den gewöhnlichen Fetten, und ist namentlich nicht schwefelhaltig. Aufser den im thierischen Organismus gewöhnlich vorkommenden Salzen findet Gobley etwas Chlorammonium, eine eigenthümliche, zum Theil in Wasser lösliche Verbindung von thierischer Materie mit kohlens. Kalk und Spuren von Jod.

Nach A. Vogel und C. Reischauer (2) enthalten mehrere gefärbte Arten der Gattung Limax (Wegschnecken) einen in verdünnter saurer Lösung violett, in concentrirterer Lösung braun bis schwarz erscheinenden Farbstoff. Man erhält ihn durch Maceriren der von den Eingeweiden befreiten Thiere mit verdünnter Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Ammoniak. Der braune oder schwarze, schillernde Niederschlag ist unlöslich in Wasser und Weingeist; die Lösung in Salpetersäure wird nach und nach carmoisinroth, dann farblos. Er hinterläfst beim Glühen viel phosphors. Kalk.

(1) J. pharm. [3] XXXIII, 161; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 55. — (2) Aus N. Repert. Pharm. VI, Heft 8 u. 9 in N. Jahrb. Pharm. IX, 179.

H. Schiff (1) hat zwei Termitennester aus Java untersucht. Sie bestehen aus Holz und Eisenthon, welche durch ein Mundsecret der Termiten zu einer porösen, den Blitzröhren ähnlichen oder auch festeren Masse verkittet sind. Die Analyse gab für die lufttrockene Substanz in 100 Th. Termitennester.

	Wasser	Org. Subst.	Kieselsäure	Eisenoxyd u. Thonerde	Kalk	Natron
Poröses Nest	18,11	72,74	5,10	4,87	3,89	0,69
Festeres Nest	9,21	18,81	37,42	37,71	0,46	—

In der Substanz eines Wespennestes (von *Vespa vulgaris*) fand H. Weber (2) 10 pC. Wasser, 7,2 Asche, 6,5 durch Aether und 6,5 durch Alkohol ausziehbare organische Stoffe. Die Hauptmasse bestand aus Holzfaser. Wespennester.

A. Bogdanow (3) macht weitere vorläufige Mittheilungen (4) über die Farbstoffe der Federn. Diejenigen Federn (von Bogdanow »gewöhnliche« genannt), welche im auffallenden und durchfallenden Lichte dieselbe Farbe zeigen, verdanken diese Farbe einem isolirbaren Pigmente, welches gelb, roth, lila oder grün und dann nur in Alkohol und Aether löslich ist; oder es ist schwarz (*Zoomelanin*, wahrscheinlich identisch mit dem Melanin der Choroïdea) und nur in Ammoniak, Kali und wenig in Wasser löslich. Federn, welche verschiedene Farben zeigen (optische Federn), liefern grüne und braune Pigmente, welche identisch sein sollen mit denen aus den s. g. gewöhnlichen Federn. Pigment der Federn.

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 109. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 538; Chem. Centr. 1858, 864. — (3) Compt. rend. XLVI, 780. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 566.

Analytische Chemie.

Gasanalyse. A. W. Williamson und W. J. Russell (1) beschreiben eine Vorrichtung, welche den Zweck hat, bei Gasanalysen die genauen Beobachtungen von Temperatur und Barometerstand, so wie die damit zusammenhängenden Rechnungen zu vermeiden. Das Volum eines Gases wird nicht geändert, wenn man bei einer Temperaturerniedrigung den Druck entsprechend der abnehmenden Tension vermindert, und ebenso läfst sich eine Temperaturerhöhung durch Einsenken der Eudiometerröhre in die Quecksilberwanne ausgleichen. Dasselbe gilt für eine Aenderung des barometrischen Drucks; eine Zunahme desselben mufs sich ausgleichen lassen durch Heben, eine Abnahme durch Senken der Eudiometerröhre. Um nun für jeden Druck und für jede Temperatur zu erfahren, bei welchem Stand des Eudiometers das darin enthaltene Gas dasselbe Volum besitzen würde, wie bei normalem Druck und normaler Temperatur, bringen Williamson und Russel neben der gewöhnlichen Eudiometerröhre eine »Druckröhre« in die Quecksilberwanne. Diese Röhre ist 6 bis 7 Zoll lang, von dem Durchmesser der Eudiometerröhre; an dem offenen Ende ist eine eben so lange aber

(1) Compt. rend. XLVI, 786; Instit. 1858, 160; mit Abbildung des Apparats Phil. Mag. [4] XVI, 524; Chem. Gaz. 1858, 256.

engere Röhre angelöthet. Sie enthält Luft, deren Volum bei normalem Druck und Temperatur durch einen Strich an der engen Röhre bezeichnet ist, deren normales Volum sich also bei jedem Druck und jeder Temperatur durch Heben und Senken herstellen läfst. Die von Williamson und Russel beschriebene Vorrichtung ermöglicht das Heben und Senken in der vertieften Quecksilberwanne gleichzeitig für die Druckröhre und die das zu untersuchende Gas enthaltende Eudiometerröhre.

Indirecte Analyse.

H. Schiff (1) hat die Anwendbarkeit der indirecten Analyse erörtert für die Bestimmung von Alkalien und Erden, in Gemengen ihrer kohlens. oder salpeters. Salze oder ihrer Chloride, durch Umwandlung der kohlens. Salze in salpeters. Salze oder Chloride oder schwefels. Salze, oder der salpeters. Salze in Chloride oder schwefels. Salze, oder der Chloride in schwefels. Salze; ferner für die Analyse eines Gemenges zweier Salze mit verschiedenen Säuren und verschiedenen Basen, wenn durch einfache chemische Manipulationen das eine Salz oder jedes der beiden Salze in dem Salzgemenge in ein anderes sicher wägbares Salz von verschiedenem Gewicht überführbar ist. Schiff erleichtert die Anwendung dieser Verfahren, deren Zulässigkeit und Genauigkeit er an Beispielen bespricht, durch Mittheilung der in den Rechnungen vorkommenden constanten Zahlencoëfficienten. Im Uebrigen müssen wir auf die Abhandlung verweisen. — Andere Erörterungen Schiff's, wie die Zusammensetzung von Krystallen, welche zwei isomorphe schwefels. Salze gemischt enthalten, aus dem Schwefelsäuregehalt oder auch aus dem spec. Gewicht erschlossen werden kann, wurden S. 9 und 10 dieses Berichtes erwähnt.

Volumetrische Analyse

J. W. Slater (2) empfiehlt eine Modification der Mohr'schen Quetschhahnbürette, welche darin besteht, dafs

(1) Ann. Ch. Pharm. CV, 219. — (2) Chem. Gaz. 1858, 255; Rép. chim. appliquée I, 68.

Volumetrische Analyse. die unten in eine feine Röhre ausgezogene Bürette oben mit zwei Oeffnungen versehen ist, von denen die eine mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen werden kann; auf die andere ist ein Stück vulkanisirter Caoutchoucröhre befestigt, welche durch einen Quetschhahn geschlossen werden kann. Der Gebrauch bedarf keiner weiteren Erläuterung. — Eine von Hervé Mangon (1) an der Gay-Lussac'schen Bürette angebrachte Veränderung besteht darin, dafs die auf einem Fufs und an einem Metallstab befestigte, senkrecht stehende Bürette an ihrer Eingufsöffnung durch ein Caoutchoucrohr mit einem Caoutchoucballon communicirt, welcher letztere mit einer als Ventil dienenden Oeffnung versehen ist. Verschliefst man diese Oeffnung mit dem Finger und drückt auf den Ballon, so fliefst die Flüssigkeit nach Bedürfnifs aus.

L. Grandeau (2) empfiehlt zur volumetrischen Analyse von Säuren die Anwendung von reinem kohlens. Kalk in nachstehender Weise, welche die Bereitung von normalen Auflösungen von Kali oder Natron umgeht. Man verdünnt ein bestimmtes Volum (etwa 100 CC.) der zu prüfenden Säure auf 1 Liter, wägt 2,5 Grm. des reinen und getrockneten kohlens. Kalks ab, setzt demselben in einem weithalsigen Kolben nach und nach je 10 CC. der verdünnten Säure, bis der kohlens. Kalk vollkommen aufgelöst ist, und dann einige Tropfen Lackmustinctur zu. In einem anderen Kolben vermischt man ein dem eben verbrauchten gleiches Volum derselben Säure mit einigen Tropfen Lackmustinctur und sättigt alsdann beide Flüssigkeiten mit verdünnter Natron- oder Kalilauge, indem man sich die hierzu verbrauchten Volumina der letzteren bemerkt. Die Differenz der Volumina der verbrauchten alkalischen Flüssigkeit enthält eine Menge Alkali, welche äquivalent ist dem kohlens.

(1) Rép. chim. appliquée I, 68; Abbildung daselbst 98. — (2) J. pharm. [3] XXXIV, 209.

Kalk, welcher einen (hiernach dem Volum nach bekannten) Theil der Säure gesättigt hat, woraus sich dann die dem Kalk entsprechende (äquivalente) Säuremenge und der ganze Säuregehalt berechnet. Volumetrische Analyse.

E. Mulder (1) zeigt, dafs die Veränderlichkeit in dem Gehalt einer Lösung von übermangans. Kali, wie sie zu volumetrischen Bestimmungen, unter Anwendung von Braunstein, Kali und chlors. Kali, gewöhnlich bereitet wird, von einem Gehalt an mangans. Kali abhängig ist, welches letztere wegen des Gehaltes an freiem Kali auch beim Kochen der Auflösung sich niemals vollständig in übermangans. Kali und in Manganhyperoxyd umsetze. Leitet man aber Kohlensäure durch eine solche Auflösung, so verschwindet dieser Gehalt an Mangansäure : $3(MnO_3, KO + 2 CO_2 = Mn_2O_7, KO + 2(CO_2, KO) + MnO_2$, und der Titer derselben zeigt sich nicht mehr veränderlich. Mulder empfiehlt defshalb, die durch Schmelzen von Braunstein, Kalihydrat und chlors. Kali erhaltene Masse in siedendem Wasser aufzulösen, während längerer Zeit Kohlensäure durchzuleiten, den Titer der geklärten Flüssigkeit zu bestimmen und diefs, nach nochmaligem Durchleiten von Kohlensäure, zu wiederholen. Im Uebereinstimmungsfall giefst man die klare Flüssigkeit ab; ihr Gehalt ist dann constant. Das Ansäuern mit Salpetersäure hat nach Mulder den Nachtheil, dafs dann die Auflösung leicht freie Uebermangansäure enthält.

L. Péan de Saint-Gilles (2) hat das Verhalten des übermangans. Kalis gegen verschiedene oxydirbare Substanzen untersucht, und findet, dafs dasselbe im Ueberschufs und je nach Umständen einer alkalischen oder

(1) Scheik. Verhandel. en Onderzoek., I. deel, 2. stuk, Onderzoek. 62. — (2) Compt. rend. XLVI, 624, 808, 1143; XLVII, 554; Instit. 1858, 109, 141, 335; J. pr. Chem. LXXIII, 470, 474; LXXV, 178; Dingl. pol. J. CXLIX, 38, 272; ausführlich und im Zusammenhang Ann. ch. phys. [3] LV, 374.

Volumetrische Analyse. sauren Lösung zugefügt, mit Hülfe des Verfahrens von Margueritte zu quantitativen Bestimmungen geeignet sei. Als Probeflüssigkeiten wendet er an: 1) Eine titrirte, etwa 25 Grm. krystallisirtes Salz in 2 Liter Wasser enthaltende Lösung von übermangans. Kali, welche sich bei Lichtabschlufs mehrere Monate ohne Aenderung des Gehaltes aufbewahren läfst. 2) Eine Lösung von schwefels. Eisenoxydul, im Liter etwa 100 Grm. krystallisirtes Salz und 100 CC. Schwefelsäure enthaltend, welche letztere frei von Oxyden des Stickstoffs sein mufs. Von Zeit zu Zeit ist der Gehalt dieser Lösung mittelst übermangans. Kali festzustellen. — Bei Ausführung eines Versuchs wird die zu prüfende, je nach Umständen alkalische oder saure Lösung mit einem solchen Ueberschufs an Chamäleonlösung versetzt, dafs die über dem in der Regel sich ausscheidenden Manganoxyd stehende Flüssigkeit intensiv roth gefärbt ist. War die Flüssigkeit alkalisch, so wird sie alsdann angesäuert, dann ein bekanntes, zur Auflösung des Oxyds hinreichendes Volum der Eisenoxydullösung zugefügt und nun die Titrirung mit Chamäleonlösung vollendet. Man erhält das Resultat, indem man von dem verbrauchten Totalvolum der Chamäleonlösung das durch das Eisensalz entfärbte Volum abzieht. Zur Feststellung des Gehaltes der Chamäleonlösung empfiehlt Péan de Saint-Gilles das krystallisirte oxals. Ammoniak, welches in gelinder Wärme und bei einem bestimmten Ueberschufs an Schwefelsäure die Entfärbung so scharf wie ein Eisenoxydulsalz bewirkt. Er räth ferner, zur Vereinfachung der Rechnung von der Sauerstoffmenge auszugehen, welche die Chamäleonlösung an die reducirend wirkenden Substanzen abgiebt. Den Titer einer Flüssigkeit, welche in 350 CC. 1 Grm. Sauerstoff enthält, solle man z. B. mit 350 bezeichnen. Da 7 Th. Eisen, als Eisenoxydul, 1 Th. Sauerstoff aufnehmen, so giebt diese Zahl, getheilt durch 7, genau den Titer, bezogen auf 1 Grm. Eisen.

Das Verhalten der einzelnen Substanzen ist folgendes: *Schwefligs.* und *unterschwefligs. Salze* oxydiren sich in saurer Lösung nur unvollständig, indem Schwefelsäure und Unterschwefelsäure nahezu im Verhältnifs wie 4 : 1 entstehen. Bei unterschwefligs. Salzen läfst sich die Abscheidung von Schwefel vermeiden, indem man das neutrale Salz der sauren Chamäleonlösung zufügt. In alkalischen Flüssigkeiten ist die Bestimmung dagegen sehr genau; schwefligs. Salze nehmen genau 1 Aeq., unterschwefligs. Salze 4 Aeq. Sauerstoff auf, um in schwefels. Salze überzugehen. Reine *unterschwefels. Salze* wirken selbst in alkalischer Lösung gar nicht auf das übermangans. Kali. — Lösliche und die meisten anderen *Schwefelmetalle* nehmen bei Gegenwart von kohlens. Alkali 4 Aeq. Sauerstoff auf und verwandeln sich in schwefels. Salze. Häufig entgeht jedoch eine kleine Menge Schwefel der Oxydation, in welchem Falle die mit Eisenoxydulsalz entfärbte Flüssigkeit milchig ist. Man erreicht die vollkommene Oxydation des Schwefels, wenn man der mit 1 bis 2 Grm. Aetzkali versetzten und zum Sieden erhitzten Auflösung des alkalischen Schwefelmetalls einen Ueberschufs von jods. Kali zufügt. Der sich sehr fein zertheilt abscheidende Schwefel verschwindet nach kurzem Kochen, indem sich lediglich unterschweflige Säure und keine Spur Schwefelsäure bildet. Die so erhaltene Lösung von Jodmetall und unterschwefligs. Salz verhält sich gegen das übermangans. Kali bezüglich des aufzunehmenden Sauerstoffs wie das Schwefelmetall. — *Unterphosphorige Säure* wird nur unvollständig zu Phosphorsäure oxydirt. — An *Jod* giebt die Chamäleonlösung 5, an *Jodmetalle* 6 Aeq. Sauerstoff ab, unter Bildung von Jodsäure, welche ihrerseits ohne Wirkung auf das Eisenoxydulsalz ist. Die Bestimmung läfst sich in einer sauren Flüssigkeit vornehmen, sie geschieht aber rascher bei Geggenwart von Alkali, in welchem Falle die Anwesenheit von Chlor- und Brommetallen ohne Einflufs ist. — Die Bestimmung von *salpetriger* Säure, welche in sauren Flüs- Volumetrische Analyse.

[illegible] abgelesen genau ausfällt, gründen sich darauf, dass man die Lösung einer arsenigen Säure mit sehr verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure ohne merkliche Entwickelung von Stickoxyd versetzen kann, und dass die arsenige Säure durch übermangansaure Chamäleonlösung vollkommen in Arsensäure verwandelt wird. Bei ungenügendem Zusatz derselben ist das Ende der Reaction nicht deutlich bemerkbar. — *Arsenige Säure* lässt sich in saurer und in alkalischer Lösung genau bestimmen; dabei ist die Anwendung des zweiten Eisenoxydulsalzes unerlässlich, weil sich beim Zusatz des Chamäleons zur arsenigen Säure ein braunes Manganoxydhydrat erzeugt (1). — Mit etwas Schwefelsäure vermischte *Oxalsäure* reducirt bei 35 bis 40° die Chamäleonlösung sogleich, wie schon Hempel (2) gezeigt hat, unter Bildung von Kohlensäure und Wasser. Die Entfärbung ist eben so scharf erkennbar, als mit Eisenoxydulsalzen. Ist die Oxalsäure mit einem Alkali übersättigt, so wird die Chamäleonlösung selbst in der Siedhitze nicht entfärbt. — *Ameisensäure* bewirkt die Entfärbung dagegen nur in alkalischer Lösung; die Reaction erfolgt sogleich und ist bei Anwendung gelinder Wärme vollständig. Der ganze Kohlenstoffgehalt geht in Kohlensäure über. Es lässt sich hiernach die Menge der Oxalsäure und der Ameisensäure successiv in derselben Flüssigkeit bestimmen, indem man die Flüssigkeit zuerst sauer, dann alkalisch anwendet. — Reines wässeriges *Ammoniak* reducirt, selbst im sehr concentrirten Zustande, in der Kälte nur sehr langsam die Chamäleonlösung; ist dasselbe dagegen mit Ameisensäure selbst nur theilweise verbunden, so wird nicht nur die Ameisensäure, sondern auch das Ammoniak oxydirt. — *Blausäure* entfärbt, ähnlich der Ameisensäure, bei Gegenwart von freier Schwefelsäure

(1) Bussy (Compt. rend. XLVI, 628; Instit. 1858, 119) erinnert daran, dass er sich schon 1847 des übermangans. Kali's zur Bestimmung der arsenigen Säure bedient habe. — (2) Jahresber. f. 1853, 627.

die Chamäleonlösung nicht; in alkalischer Lösung nimmt sie dagegen, wie das ameisens. Ammoniak, stets mehr als 2 Aeq. Sauerstoff auf. — *Schwefelcyankalium* nimmt in angesäuerter Lösung etwa 6 Aeq. Sauerstoff ($HCyS_2 + 2\,HO + O_6 = HCy + 2\,SO_3, HO$), in alkalischer 8 Aeq. auf ($KCyS_2 + 2\,KO + O_8 = KO, CyO + 2(KO, SO_3)$). — Eine mit etwas Schwefelsäure vermischte Auflösung von *Weinsäure* bleibt nach Zusatz von übermangans. Kali in der Kälte roth, entfärbt sich aber bei etwa 60° plötzlich unter Entwickelung von Kohlensäure und unter Abscheidung von Manganoxyd, welches letztere die Anwendung einer titrirten Eisenoxydullösung nöthig macht. Die Weinsäure zersetzt sich hierbei nach der Gleichung: $C_8H_6O_{12} + O_6 = 2\,C_2H_2O_4 + 4\,CO_2 + 2\,HO$. Nach der Uebersättigung mit einem Alkali ist die auch qualitativ nachgewiesene Ameisensäure ebenfalls durch Chamäleonlösung oxydirbar, wobei also aller Kohlenstoff der Weinsäure nach der Gleichung: $C_8H_6O_{12} + O_{10} = 8\,CO_2 + 6\,HO$ in Kohlensäure übergeht. — Ohne Einwirkung auf übermangans. Kali sind Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoësäure, Korksäure, Bernsteinsäure, Camphersäure und Pyroweinsäure; sehr leicht werden dagegen Pyrogallussäure, Citronsäure und Itaconsäure oxydirt. (Vgl. auch die Angaben von Cloëz und Guignet S. 590.) — Eine mit etwas Schwefelsäure versetzte Auflösung von *Citronsäure* entfärbt bei gewöhnlicher Temperatur das übermangans. Kali nicht, bei 80° beginnt aber die Einwirkung, unter Bildung von Kohlensäure und Aceton. Künstliches wie fein zertheiltes natürliches Manganhyperoxyd verhält sich ganz wie das übermangans. Salz. Bei 4 bis 5 Operationen mit je 20 bis 25 Grm. Citronensäure, 100 Grm. Braunstein, 120 Grm. Schwefelsäure und 700 bis 800 Grm. Wasser erhielt Péan de Saint-Gilles so viel Aceton, um seine Identität feststellen zu können (1). Neben Kohlensäure und Aceton

Volumetrische Analyse

(1) Das Aceton wird selbst in der Siedhitze durch übermangans. Kali nicht verändert. Péan de St.-Gilles empfiehlt defshalb die

Volumetr. Analyse. bilden sich, namentlich bei Anwendung kleiner Mengen von Citronsäure und eines großen Ueberschusses von übermangans. Kali noch andere Producte : ein die Augen und die Respirationsorgane stark angreifender Körper, welcher übermangans. Kali in der Kälte reducirt und mit Alkalien sich bräunt, sich also wie Acroleïn verhält, und eine der Acrylsäure nahestehende flüchtige Säure. Von der Thatsache ausgehend, daſs sich auf je 2 Aeq. Citronsäure 17 bis 18 Aeq. Kohlensäure entwickeln, drückt Péan de Saint-Gilles die Umsetzung der Citronsäure durch die Gleichung : $2\,C_{12}H_6O_{14} + 2\,HO + O_{30} = C_6H_6O_2 + 18\,CO_2 + 12\,HO$ aus. Auf volumetrischem Wege wurde gefunden, daſs auf 2 Aeq. Citronsäure in der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit je nach der Temperatur 24 bis 30 Aeq. Sauerstoff gebunden werden. In einer abwechselnd sauren und alkalischen Flüssigkeit werden höchstens 32 Aeq., niemals aber so viel Sauerstoff aufgenommen, daſs aller Kohlenstoff der Citronsäure in Kohlensäure überginge. Péan de Saint-Gilles erinnert noch daran, daſs Robiquet beim Erhitzen von Citronsäure mit concentrirter Schwefelsäure Aceton erhielt, und daſs nach den Versuchen von Cahours (1), Städeler und Plantamour (2) durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Citronsäure sich Körper ($C_6H_2Br_4O_2$; $C_6HCl_5O_2$ und $C_6Cl_6O_2$) bilden, welche aus dem Aceton durch Substitution sich ableiten.

E. Mulder (3) bespricht die von Penny und Streng (4) herrührende Methode zur volumetrischen Analyse bezüglich ihrer Fehlerquellen. Er findet dieselben, wie schon früher Kessler (5), hauptsächlich abhängig von

Destillation des aus essigs. Salzen bereiteten Acetons über übermangans. Kali als Mittel zur Zerstörung der empyreumatischen Beimengungen. — (1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 501. — (2) Jahresber. f. 1853, 398. — (3) Scheik. Verhand. en Onderzoek., I. deel, 2. stuk, Onderzoek. 26. — (4) Jahresber. f. 1854, 716. — (5) Jahresber. f. 1855, 762.

dem, unter gewöhnlichen Umständen im Liter 0,0084 Grm. betragenden Sauerstoffgehalte des Wassers, in geringerem Maſse auch von der Oxydation der Zinnchlorürlösung in der Bürette durch den Sauerstoff der Luft, womit die Thatsache im Einklang stehe, daſs eine geringere Menge von Zinnchlorür erforderlich sei, wenn man letzteres zur Chromsäurelösung flieſsen lasse, als umgekehrt, wenn man diese langsam der bewegten Zinnchlorürlösung zufügt. Man erhalte folglich genaue Resultate, wenn man in eine bestimmte Menge der Chromsäurelösung einen Theil des Zinnchlorürs zuflieſsen lasse, dann Stärkekleisterwasser und Jodkalium zufüge und nun mittelst Zinnchlorür die Farbe zum Verschwinden bringe. Die volumetrische Analyse mittelst Zinnchlorür wird nach Mulder möglichst fehlerfrei, wenn man Sorge trägt, daſs die Normalauflösung des Zinnchlorürs in der Bürette wie in der Aufbewahrungsflasche nicht mit Luft, sondern mit Kohlensäure in Berührung ist. Er bewirkt dieſs durch einen nach dem Princip der Döbereiner'schen Zündmaschine construirten, mit der Bürette und der Flasche gleichzeitig durch Caoutchoucröhren communicirenden Kohlensäureapparat. Volumetrische Analyse.

Zerkleinerung harter Mineralien.

Zur Zerkleinerung und auch zum Feinreiben sehr harter Mineralien bedient sich H. Wurtz (1) eines gröſseren Mörsers aus Stahl oder weiſsem Roheisen. Das sich hierbei dem Mineralpulver beimengende Eisen entzieht er mittelst im Dunkeln und frisch bereiteten Chlorwassers, oder auch mit Jodwasser, wenn das Mineral keine kohlens. Erden enthält. Sind diese vorhanden, so empfiehlt er deren vorherige Entfernung (und Bestimmung für sich) durch Behandlung einer gewogenen Probe mit einer Lösung von Salmiak oder von salpeters. Ammoniak.

Kohle.

E. J. Chapman (2) beschreibt das von ihm angewendete Verfahren zur Prüfung verschiedener Arten von Kohle

(1) Sill. Am. J. XXVI, 190. — (2) Phil. Mag. [4] XV, 438.

mittelst des Löthrohrs auf ihren Gehalt an Wasser, Aschenbestandtheilen (Schwefelkies) und die Menge von Kohks, welche sie liefern können. Wir verweisen bezüglich der Einzelnheiten auf die Abhandlung, in welcher auch die nöthigen Apparate (darunter eine Zange zu Löthrohrversuchen) aufgeführt sind.

Kohlenstoff. J. Löwe (1) beschreibt ausführlich die von ihm befolgte Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in Gufseisen und Stahl. Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, das feinzertheilte Metall mit etwa der 5 fachen Menge Jod und mit Wasser in Berührung zu bringen, nach erfolgter Auflösung des Eisens die ausgeschiedene Kohle abzufiltriren und zu wägen. Einen Gehalt an feuerbeständigen Körpern ermittelt man durch Verbrennung im Platintiegel. Zur genaueren Bestimmung der Kohle filtrirt man dieselbe auf einem Asbestfilter ab und ermittelt die Menge von Kohlensäure, welche sie beim Erhitzen mit saurem chroms. Kali und Schwefelsäure liefert. Löwe beschreibt den von ihm zu letzterem Zweck angewendeten Apparat. — Zur Bestimmung eines Kohlenstoffgehaltes von Kalksteinen löst C. Brunner (2) eine gröfsere Menge derselben in überschüssiger und erwärmter verdünnter Salzsäure, behandelt den ausgewaschenen Rückstand mit Schwefelsäure und saurem chroms. Kali und leitet die sich hierbei entwickelnde Kohlensäure in eine Mischung von Chlorbaryum und Ammoniak; der gefällte kohlens. Baryt wird gewogen.

Organische Analyse. G. J. Mulder (3) hebt unter den Nachtheilen, welche der Liebig'sche Kaliapparat bei seiner Anwendung in der Elementaranalyse haben soll, den hervor, dafs man zu langsam erhitzen müsse, um der Kohlensäure zur Absorption Zeit zu lassen, was besonders bei stickstoffreichen Körpern oder

(1) Dingl. pol. J. CXLVIII, 432. — (2) Dingl. pol. J. CL, 377; Chem. Centr. 1859, 31. — (3) Scheikund. Verhandel. en Onderzoek., II. deel, 2. stuk, Onderzoek. 212.

bei Verbrennungen mittelst Sauerstoff störend hervortrete. Organische Analyse. Er erklärt die Ansicht, es seien bei der Verbrennung die Gase so langsam zu entbinden, als die Kohlensäure durch den Kaliapparat aufgenommen werden könne, für ein Vorurtheil; man habe, um diefs zu umgehen, nur eine längere Röhre und eine gröfsere Lage Kupferoxyd vor der Mischung anzuwenden. An das hintere Ende der Röhre legt Mulder ein Gemenge von Kupferoxyd und chlors. Kali (zur Entwickelung von Sauerstoff nach beendigter Verbrennung), dann eine 0,1 M. lange Schichte Kupferoxyd, dann die (feste) organische Substanz und 0,05 M. Kupferoxyd (welche mittelst eines korkzieherförmigen Kupferdrahts gemengt werden); endlich wird die Röhre (0,2 M. lang) mit warmem Kupferoxyd angefüllt und ein Pfropf von ausgeglühtem Asbest vorgelegt. Zur Aufnahme des Wassers dient neben der gewöhnlichen aber etwas längeren Chlorcalciumröhre eine in der Biegung etwas verengte U-Röhre, welche mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein und (um den Gang der Analyse beurtheilen zu können) etwas flüssige Schwefelsäure enthält; zur Absorption der Kohlensäure empfiehlt Mulder eine weite und lange U-Röhre, welche zu $^7/_8$ mit körnigem Natron-Kalk (etwa 40 Grm.), zu $^1/_8$ mit Chlorcalcium (zur Aufnahme von etwa aus dem Natron-Kalk entweichenden Wasser) gefüllt ist (1). Durch alle diese Röhren wird vor der Wägung Sauerstoff geleitet, da sie diesen auch nach der Verbrennung enthalten; zuletzt wird noch ein kleines nicht gewogenes Chlorcalciumrohr angefügt, um den Wasserdampf der Luft abzuschliefsen. Mit Hülfe dieser Vorrichtung ist es, nach Mulder, möglich, die Verbrennung in $^1/_2$ Stunde zu beendigen. Der Natron-Kalk verschluckt die Kohlensäure so rasch und vollständig, dafs man durch eine damit gefüllte Röhre Luft aus den

(1) Die absorbirende Kraft des Natron-Kalks läfst sich vollkommen ausnutzen, wenn man zwei Röhren anwendet und die erste nur dann durch eine neue ersetzt, wenn die zweite eine Gewichtszunahme zeigt.

Lungen blasen kann, ohne dafs Kalkwasser dadurch getrübt wird.

Schwefel. In den Annalen der Chemie und Pharmacie (1) wird darauf aufmerksam gemacht, dafs bei Bestimmungen von Schwefel durch Erhitzen der Schwefelmetalle mit 3 Th. chlors. Kali und 3 Th. kohlens. Natron leicht gefährliche Explosionen entstehen können. Die Anwendung des chlors. Kalis statt des Salpeters ist in diesen Fällen zu verwerfen.

S. Cloëz und E. Guignet (2) empfehlen die Anwendung von (reinem und krystallisirtem) übermangans. Kali als Oxydationsmittel zur Bestimmung des Schwefels im Schiefspulver oder in Schwefelverbindungen. Zur Analyse von Jagdpulver erhitzen sie dasselbe (etwa 1 Grm.), nach dem Trocknen bei 100^0, in einem Kolben mit einer gesättigten Lösung von übermangans. Kali zum Sieden, unter zeitweiligem Zusatz des letzteren, bis das Gemenge eine violette Farbe behält. Es wird hierbei aller Schwefel in Schwefelsäure, die Kohle in Kohlensäure verwandelt. Zur Auflösung des in der Flüssigkeit suspendirten Manganoxyds erhitzt man dieselbe mit concentrirter Salzsäure und fällt dann die Schwefelsäure mit Chlorbaryum aus. Cloëz und Guignet deuten an, dafs dieses Verfahren auch zur Bestimmung der Kohle im Beinschwarz oder anderen ähnlichen Materien dienen könne, soferne feinzertheilte Kohle sich leicht und vollständig durch übermangans. Kali in Kohlensäure verwandle. Der Schwefel des unterschwefligs. Natrons wird durch dasselbe schon in der Kälte zu Schwefelsäure oxydirt; Schwefelkohlenstoff oxydire sich vollkommen beim Kochen mit übermangans. Kali, ebenso der Schwefel in alkalischen Schwefelmetallen und in mehreren organischen Verbindungen (3).

(1) Ann. Ch. Pharm. CVII, 128; Chem. Centr. 1858, 718. — (2) Compt. rend. XLVI, 1110; Instit. 1858, 200; Chem. Centr. 1858, 575; Dingl. pol. J. CXLIX, 87; J. pr. Chem. LXXV, 175. — (3) Als weitere Beobachtungen über das Verhalten des übermangans. Kali's als Oxydationsmittel geben Cloëz und Guignet an, dafs Benzol leicht zu Kohlen-

Schiefspulver-Analyse.

J. Linck (1) bediente sich zur Analyse des württembergischen Kriegspulvers (2) des nachstehenden Verfahrens. Zur Bestimmung des hygroscopischen Wassers wurden etwa 4,5 Grm. Pulver in eine 0,9 C. M. weite, 14 C. M. lange, im Drittel ihrer Länge zu einer 0,2 C. M. weiten Spitze ausgezogene (und hier durch einen 1,5 C. M. hohen, ausgeglühten Asbestpfropf locker verschlossene) Glasröhre gebracht und mittelst eines Aspirators so lange (10 Stunden) ein trockener Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur durchgesogen, als noch ein Gewichtsverlust der Röhre eintrat. Zur Bestimmung des Schwefels wurde das getrocknete und zerriebene Pulver in der auf ein Kölbchen gesetzten Röhre wiederholt mit rectificirtem Schwefelkohlenstoff extrahirt und der nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs bleibende Schwefel, nach vorherigem Erwärmen bis eben zum Schmelzen, gewogen. Zur Ermittelung des Salpetergehalts wurde dann der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Theil des Pulvers in der Röhre selbst, mit Hülfe der Luftpumpe und möglichst wenig heifsem Wasser, ausgezogen und der nach dem Verdampfen der Lösung bleibende und auf 120° erhitzte Salpeter gewogen. Die Wägung des ausgewaschenen und im Luftstrom bei 100° getrockneten Rückstandes gab die Menge der Kohle.

Bestimmung des Schwefels in roher Soda.

Zur quantitativen Bestimmung verschiedener Verbindungsformen des Schwefels (Schwefelmetall, schwefligs., unterschwefligs. und schwefels. Salz), wie sie in dem löslichen Theil der rohen Soda (*black ash*) enthalten sind, bediente sich J. W. Kynaston (3) des nachstehenden Ver-

säure oxydirt werde; Naphtalin liefere Phtalsäure, Campher bei langem Kochen Camphersäure, Alkohol Essigsäure, Holzgeist Kohlensäure und Ameisensäure; Fettsäure gebe Bernsteinsäure; Talgsäure und Benzoësäure werden nur theilweise zu Kohlensäure oxydirt, Anilin erzeuge Oxalsäure und Kohlensäure; mit Ammoniak entwickele sich Stickgas, ohne Bildung von Salpeter. Vgl. auch S. 171 f. u. 585. — (1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 58. — (2) Vgl. den Bericht über techn. Chemie. — (3) Chem. Soc. Qu. J. XI, 155, 166; Rép. chim. appliquée I, 189.

Bestimmung des Schwefels in roher Soda.

fahrens. Der obige Verbindung enthaltende wässerige Auszug wurde mit frisch bereitetem kohlens. Cadmiumoxyd bis zur Zersetzung des Schwefelmetalls digerirt, der aus Schwefelcadmium und kohlens. Cadmiumoxyd bestehende Niederschlag abfiltrirt, nach der Behandlung mit Essigsäure (oder Ammoniak) mit rauchender Salpetersäure oxydirt und der Schwefel als schwefels. Baryt bestimmt. Die vom Schwefelcadmium abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit salpeters. Silberoxyd bis fast zum Sieden erhitzt (wobei sich aus dem unterschwefligs. und schwefligs. Salz neben Schwefelsilber und metallischem Silber Schwefelsäure nach den Gleichungen $AgO, S_2O_2 = AgS + SO_3$ und $AgOSO_2 = Ag + SO_3$ bildete), sodann der Niederschlag abfiltrirt, sein Schwefelgehalt nach der Oxydation mit Salpetersäure wie oben bestimmt und daraus die Menge der unterschwefligen Säure berechnet. Das Filtrat enthielt die ursprünglich vorhandene und die neu gebildete Schwefelsäure. Ist erstere aus einer vorhergehenden Bestimmung bekannt, so findet man aus dem Rest, nach Abzug der aus der unterschwefligen Säure entstandenen, die Schwefelsäuremenge, welche auf schweflige Säure zu berechnen ist. Kynaston theilt die Zahlen mit, welche er bei einer zur Prüfung dieses Verfahrens mit bekannten Mengen der verschiedenen Schwefelverbindungen angestellten Analyse erhalten hat (1).

Schwefelwasserstoff.

E. Monier (2) empfiehlt zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff oder auch von schwefliger Säure in einem Gasgemenge, letzteres in hinreichend grofsem Volum durch Kalilauge zu leiten und das gebildete Schwefelkalium oder schwefligs. Kali durch Titriren mit sehr verdünntem übermangans. Kali zu ermitteln. Enthält das zu un-

(1) In dem Chem. Soc. Qu. J. XI, 166 wird hierzu bemerkt, dafs Kynaston's Methode bei einem fast nie fehlenden Gehalt des wässerigen Auszugs des Sodakuchens an ätzendem Alkali Schwierigkeiten bieten möchte. — (2) Compt. rend. XLVII, 998; Instit. 1858, 427; Chem. Centr. 1859, 191.

tersuchende Gas Staub und flüchtige organische Materien, so sei dasselbe vorher durch U-Röhren zu leiten, welche mit angesäuertem Wasser befeuchtetes Glaspulver enthalten.

Damour und H. Sainte-Claire Deville (1) deuten an, dafs Ceroxydsalze zur Nachweisung und zur Bestimmung von Phosphorsäure dienen könnten. Eine Auflösung von salpeters. oder schwefels. Ceroxyd erzeuge in der salpeters. Lösung irgend eines phosphors. Salzes, z. B. der phosphors. Kalk-, Eisenoxyd-, Uranoxyd-, Thonerdesalze, einen weifsen oder auch schwach gelblichen, in der sauren Flüssigkeit unlöslichen Niederschlag von phosphors. Ceroxyd. Arsensäure soll unter diesen Umständen das gleiche Verhalten zeigen. Phosphorsäure.

Völcker (2) publicirt einige Bemerkungen über die Analyse der als Düngmittel in den Handel gebrachten sogenannten Superphosphate. Er theilt auch das von ihm befolgte Verfahren mit.

J. W. Bill (3) beobachtete, dafs eine Phosphorsäure und ein Jodmetall enthaltende Flüssigkeit auf Zusatz von molybdäns. Ammoniak und Salpetersäure einen chromgrünen Niederschlag giebt, was er einer partiellen Reduction der Molybdänsäure durch ausgeschiedenes Jod zuschreibt.

O. Henry d. j. und E. Humbert (4) empfehlen zur Nachweisung von Jod, wenn dasselbe als Jodwasserstoffsäure, Jodalkalimetall, Jodcyan oder Jodsäure vorhanden ist, die zu prüfende Flüssigkeit mit Stärkekleister und mit Chlorwasser, selbst mit einem Ueberschufs des letzteren, zu vermischen. Wenn keine blaue Färbung eintritt, also nur Spuren von Jod vorhanden sein können, bringt man ein Stück Zink und dann 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure in Jod.

(1) Instit. 1858, 69. — (2) J. pr. Chem. LXXVI, 61, aus Report of the Brit. Assoc. at Dublin 1857, 60. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVI, 109; J. pr. Chem. LXXVI, 191. — (4) J. pharm. [3] XXXIV, 203; Compt. rend. XLVII, 298; Instit. 1858, 279; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 238; J. pr. Chem. LXXVI, 499.

[illegible]

[illegible] Salpetersäure [illegible] Jod [illegible] Kupfer [illegible] Schwefelkohlenstoff [illegible] Chlorjod [illegible]

J. Löwe 2) macht darauf aufmerksam, dass die Nachweisung des Jods mittelst Stärkekleister und rauchender Salpetersäure durch die Gegenwart organischer Substanzen erschwert oder verhindert werden könne. So seien geringe Mengen Jod (als Jodkalium zugesetzt) in den Molken der Milch oder im Harn erst nach dem Abdampfen und Glühen des Rückstandes erkennbar; 0,01 Grm. Jodkalium in 10 CC. Wasser gelöst und mit 150 CC. Wasser vermischt zeigen

2) Aus Polytechn. Centralbl. 1858. 145 in Chem. Centr. 1858. 377; Dingl. pol. J. CXLVII. 317; Chem. Gaz. 1858. 452. — J. Jahresber. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1856-57, 61; J. pr. Chem. LXXIV. 352; Rép. chim. pure I. 39.

die Jodreaction sehr deutlich, mit 150 CC. Harn vermischt dagegen nicht mehr. Jod.

O. L. Erdmann (1) zeigt, dafs zur Nachweisung des Jods im Harn nur ein etwas stärkerer Zusatz von rauchender Salpetersäure erforderlich sei, um die Färbung des Stärkmehls hervorzubringen, als bei einer Lösung von Jodkalium in Wasser von gleichem Jodgehalt. Als zweckmäfsig empfiehlt er folgendes Verfahren. Man versetzt den mit Stärkekleister gemengten Harn mit sehr wenig Chlorwasser, oder läfst das aus Chlorwasser sich entwickelnde Gas an die Oberfläche der Flüssigkeit treten und schüttelt damit. Sobald die Bläuung einzutreten beginnt, setzt man gewöhnliche Salpetersäure hinzu, welche sofort die Flüssigkeit gleichmäfsig blau färbt, ohne dafs ein Ueberschufs nachtheilig wäre.

Zur Nachweisung sehr geringer Mengen löslicher Jodmetalle empfiehlt C. W. Hempel (2), die Flüssigkeit in einer fein ausgezogenen Röhre von weifsem Glase mit etwas Eisenchlorid und Schwefelsäure und dann mit sehr wenig (auf 5 CC. etwa 2 Tropfen) von einem dünnen, mit kochendem Wasser bereiteten und vor dem Zusatz umgeschüttelten Stärkekleister zu vermischen. An der mehr oder minder röthlichen Färbung des sich beim Stehen absetzenden Stärkmehls erkennt man (unter Anwendung eines weifsen Hintergrundes) das Jod. 0,0000001 Grm. Jod, als Jodkalium angewendet, giebt noch in 0,5 CC. Wasser eine schwach rosenrothe Färbung. — Auch durch Schütteln der mit Eisenchlorid und Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit mit Chloroform lassen sich an der Färbung des letzteren noch sehr kleine Mengen Jod erkennen. — In einer weiteren Notiz zeigt Hempel (3), dafs durch Anwendung von Platinchlorid oder Palladiumchlorür und Chloroform die Nach-

(1) J. pr. Chem. LXXIV, 355. — (2) Ann. Ch. Pharm. CV, 260; J. pr. Chem. LXXIV, 123; Chem. Centr. 1858, 272; Chem. Gaz. 1858, 218. — (3) Ann. Ch. Pharm. CVII, 102; J. pr. Chem. LXXVI, 120.

Jod. weisung des Jods noch empfindlicher als mit Eisenchlorid werde, so dafs $^1/_{5000}$ Milligrm. desselben auffindbar sei. Für solche Fälle, wo diese Chlormetalle wegen eines Schwefelwasserstoffgehaltes der zu prüfenden Flüssigkeit nicht anwendbar sind, erlaube das nachstehende Verfahren noch die Erkennung von weniger als $^1/_{30000}$ Milligrm. Jod: die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einer farblosen Reagensröhre auf je 1 CC. mit 0,02 CC. concentrirter (von Oxyden des Stickstoffs freier) Schwefelsäure und so viel übermangans. Kali versetzt, dafs sie deutlich roth gefärbt ist. Man mischt dann auf je 1 CC. 0,03 CC. einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung zu, taucht die Röhre 2 Minuten lang in kochendes Wasser, kühlt sie sodann in kaltem Wasser möglichst ab und fügt auf je 1 CC. Flüssigkeit 0,04 CC. eines frisch bereiteten, klar filtrirten Stärkekleisters (durch 5 Minuten langes Erhitzen von 1 Th. Amylum mit 50 Th. Wasser bereitet), und ferner 0,01 CC. einer frisch bereiteten Jodkaliumlösung (1 Th. Salz, 40 Th. Wasser) zu. Mit reinem Wasser und denselben Reagentien wird in einer Röhre von denselben Dimensionen ein Gegenversuch angestellt. Bei Anwesenheit von Jod zeigt der Versuch (auf einer Unterlage von weifsem Papier) entweder eine mehr oder minder starke blaue Färbung, oder es tritt, bei höchst geringen Mengen von Jod, die Färbung doch früher auf, als im Gegenversuch; stets ist der Unterschied in der Farbenintensität zwischen Versuch und Gegenversuch mindestens eine Stunde lang sichtbar. Bei reinen Reagentien tritt im Gegenversuch erst nach 2 Minuten eine Färbung ein. Salpetersäurehaltige Flüssigkeiten können gar nicht, eisenhaltige erst nach Entfernung des Eisens in dieser Weise geprüft werden. Der Stärkekleister ist für empfindliche Versuche schon $^1/_2$ Stunde nach seiner Bereitung nicht mehr tauglich; die Jodkaliumlösung bleibt bei Lichtabschlufs einen Tag lang brauchbar.

Stickstoff. Nach Versuchen von H. Limpricht (1) besitzt me-

(1) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 46; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 126; J. pr. Chem. LXXVI, 96.

Stickstoff.

tallisches Kupfer die Eigenschaft, schon in dunkler Rothglühhitze die Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu reduciren. Eine 4 bis 6 Zoll lange Schicht Kupfer, aus gekörntem Kupferoxyd mit Wasserstoff reducirt, verwandelte in 1/4 Stunde 50 CC. Kohlensäure in Kohlenoxyd. Er schliefst hieraus, dafs die Stickstoffbestimmungen, bei welchen zur Zersetzung von Oxyden des Stickstoffs im vorderen Theil der Röhre eine Lage von metallischem Kupfer angewendet wurde, mit einem wesentlichen Fehler behaftet seien, und findet es unbegreiflich, wie so viele Analysen nach dieser fehlerhaften Methode ausgeführt richtige Resultate geben konnten. Man könne diesem Fehler indessen leicht vorbeugen, wenn hinter das Kupfer noch eine Schicht Kupferoxyd gelegt werde, welches das Kohlenoxyd wieder oxydirt. — A. Perrot (1) fand bei mehrfacher Wiederholung der Versuche Limpricht's, dafs reines metallisches Kupfer die Kohlensäure weder in dunkler noch in heller Rothglühhitze zu Kohlenoxyd zersetze, wohl aber finde diefs statt, wenn dem Kupfer auch nur wenig Eisen oder Messing beigemengt sei. — O. L. Erdmann (2) erinnert daran, dafs er bei wiederholter Prüfung der Methode zur Stickstoffbestimmung nach Dumas mit stickstofffreien Substanzen keine erhebliche Gasmenge erhalten habe; so mit 1 Grm. Picrotoxin nur 0,5 bis 0,7 CC. brennbares Gas. Es falle somit die Besorgnifs weg, dafs die gewöhnlich bei Analysen angewendete Temperatur gröfsere Mengen von Kohlensäure in Berührung mit Kupfer zu zersetzen im Stande sei. — Nach Versuchen, welche E. Lautemann (3) anstellte, wird die Kohlensäure durch (auch von Limpricht angewendetes) poröses, schwammiges, aus Oxyd reducirtes Kupfer allerdings nicht unerheblich (zu 1,3 pC.) zu Kohlenoxyd zersetzt, durch Kupferdrehspäne aber, wie sie gewöhnlich bei Analysen angewendet

(1) Compt. rend. XLVIII, 53; Instit. 1859, 13; J. pharm. [3] XXXV, 105; Ann. Ch. Pharm. CIX, 304. — (2) J. pr. Chem. LXXVI, 97. — (3) Ann. Ch. Pharm. CIX, 301.

werden, nur so unvollkommen (zu 0,05 pC.), dafs der dadurch veranlafste Fehler geringer ist, als die gewöhnlichen Beobachtungsfehler, namentlich da die geringe Menge Kohlenoxyd, welche sich bildet, durch die Kupferoxydschicht wieder verbrannt werde, welche sich in der lufthaltigen Röhre auf dem metallischen Kupfer bildet, das der Mündung zunächst liegt. — A. Schrötter (1) findet, dafs die Kohlensäure durch Wasserstoffgas schon bei schwacher Rothglühhitze zu Kohlenoxydgas reducirt wird, dafs reines metallisches Kupfer, welches vorher nicht mit Wasserstoffgas in Berührung war, selbst bei stärkerer Rothglühhitze die Kohlensäure nicht zerlegt, und dafs die von Limpricht beobachtete Entwickelung von Kohlenoxyd lediglich von der reducirenden Wirkung des Wasserstoffs, welcher dem Metall hartnäckig anhängt, auf die Kohlensäure herrührt.

Salpetersäure.

Von den verschiedenen, zur Nachweisung der Salpetersäure vorgeschlagenen Methoden zieht H. Wurtz (2) die mittelst Indiglösung vor, sofern sich damit noch 1 Th. Säure (als Salpeter) in 25000 Th. Wasser sicher auffinden lasse. Wurtz hat die Beobachtung gemacht, dafs aufser Gold-, Platin- und Zinnchlorid auch Eisenchlorid Indiglösung entfärbt; er empfiehlt defshalb diese, das Auffinden der Salpetersäure störenden Verbindungen durch Ausfällen mit kohlens. Natron zu entfernen und das, wenn erforderlich, concentrirte Filtrat mit etwas Chlornatrium, reiner Schwefelsäure und Indiglösung zu versetzen. Bei Anwesenheit von Metallen, welche, wie Kupfer-, Nickel-, Chrom- und Uransalze, die Lösung bläulich oder grünlich färben und damit das Erkennen der Entfärbung des Indigos erschweren, begegnet Wurtz diesem Uebelstand durch Zusatz einer angemessenen Menge von Kobaltchlorür (bei blauem Kupfersalz auch von Salzsäure), wodurch die von den erwähnten Metallen herrührende grüne Farbe neutralisirt werde.

(1) Wien. Acad. Ber. XXXIV, 27; J. pr. Chem. LXXVI, 480; Chem. Centr. 1859, 328. — (2) Sill. Am. J. [2] XXVI, 49; Chem. Gaz. 1859, 81; J. pr. Chem. LXXVI, 35.

W. K. Sullivan (1) hegt die, wie es scheint sich nicht auf directe Versuche stützende und wohl auch practisch unausführbare, Vorstellung, daſs man mittelst äthylschwefels. Silberoxyd die Menge von salpeters. Salzen in Vegetabilien bestimmen könne, sofern die Silbersalze von Pflanzensäuren in absolutem Weingeist unlöslich, salpeters. Silber darin aber löslich sei. Salpetersäure.

Läſst man auf eine mit einem salpeters. Salz gemengte organische Substanz, z. B. Zucker, einen Ueberschuſs von chroms. Kali, Wasser und Schwefelsäure einwirken und destillirt die Masse nach beendigter Reaction, so findet man nach Boussingault (2) in dem Destillat die ganze Menge der Salpetersäure wieder. Da hierbei stets auch etwas Chromsäure mit übergerissen wird, so ist die Salpetersäure nicht mittelst Indiglösung nach dem von Boussingault angegebenen Verfahren (3) bestimmbar. Besser gelingt dieſs bei Anwendung von gut ausgewaschenem Braunstein, statt des chroms. Kalis. Nach diesem Verfahren hat Boussingault eine Reihe von Bestimmungen der Salpetersäure im Regen-, Nebel- und Thauwasser ausgeführt, deren Gehalt an organischer Substanz der unmittelbaren Bestimmung mittelst titrirter Indiglösung hinderlich ist. Boussingault giebt jedoch an, was für die Anwendung dieses Verfahrens zur Ermittelung salpeters. Salze in Vegetabilien von Bedeutung ist, daſs stickstoffhaltige organische Substanzen bei der Destillation mit Chromsäure Salpetersäure bilden. Es seien dann diese Substanzen mittelst basisch-essigs. Bleioxyds vorher zu entfernen.

R. Fresenius (4) zeigt, daſs die Methode von Pelouze (5) zur volumetrischen Bestimmung der Salpeter-

(1) Instit. 1858, 28. — (2) Compt. rend. XLVI, 1123; Chem. Centr. 1858, 647; Dingl. pol. J. CXLIX, 276. — (3) Jahresber. f. 1856, 734. — (4) Ann. Ch. Pharm. CVI, 217; Dingl. pol. J. CXLIX, 188; J. pr. Chem. LXXIV, 446; Chem. Centr. 1858, 621; Chem. Gaz. 1858, 299. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 958.

Salpetersäure. säure, auf deren Fehlerquellen von mehreren Chemikern aufmerksam gemacht worden ist (1), in nachstehender Weise ausgeführt befriedigende Resultate liefere. In einer etwa 200 CC. fassenden Retorte, deren Hals schräg aufwärts gerichtet und mit einer Wasser enthaltenden U-Röhre verbunden ist, löst man 1,5 Grm. Clavierdraht in 30 bis 40 CC. reiner rauchender Salzsäure, während man durch den Tubulus mittelst einer nur etwa 2 Centimeter in die Retorte tauchenden Glasröhre durch Kalilauge gewaschenes Wasserstoffgas einleitet. Die Retorte erwärmt man im Wasserbade bis zur Lösung des Eisens, läfst im Wasserstoffstrom erkalten und bringt dann das in einem Röhrchen befindliche (nicht mehr als 0,2 Grm. Salpetersäure enthaltende) salpeters. Salz bei verstärktem Wasserstoffstrom in die Retorte. Man erhitzt nun die Lösung zuerst im Wasserbade, dann über der Lampe zum wallenden Kochen, bis sie die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, läfst im Wasserstoffstrom erkalten und titrirt alsdann, nach dem Verdünnen mit Wasser, mittelst übermangans. Kali.

Salpeterprüfung. C. F. Anthon (2) benutzt die Thatsache, dafs eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung von Kalisalpeter in Wasser ein immer gleiches spec. Gew. besitzt, dieses sich aber um so mehr erhöht, je mehr Natronsalpeter vorhanden ist, zur Nachweisung des letzteren im Kalisalpeter. Eine bei 16° völlig gesättigte (nahe 29 pC. enthaltende) Lösung von reinem Kalisalpeter zeigt ein spec. Gew. = 1,140. Durch 1 pC. Natronsalpeter steigt dasselbe auf 1,142, durch 3 pC. auf 1,147, durch 6 pC. auf 1,153, durch 10 pC. auf 1,161. Die Dichtigkeit steigt aber in einem gröfseren Verhältnifs und das Verfahren wird genauer, wenn man mit dem zu prüfenden Salpeter in der Art eine concentrirte Lösung bereitet, dafs man denselben mit wenig Wasser behandelt, wodurch aller Natronsalpeter,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 736. — (2) Dingl. pol. J. CXLIX, 190.

aber nur ein Theil des Kalisalpeters gelöst wird. Bei 2 Th. Salpeter und 1 Th. Wasser ergeben sich folgende Dichtigkeiten : Salpeterprüfung.

	Spec. Gew.	Grade Baumé
bei reinem Salpeter	1,140	18°
„ 1 pC. Natronsalpeter	1,163	$20^1/_2$
„ 3 „ „	1,195	$23^1/_3$
„ 6 „ „	1,217	26
„ 10 „ „	1,242	$28^1/_8$
„ 40 „ „	1,436	44
„ 45 „ „	1,464	46
„ 47 „ „	1,475	47.

Bei einem Gehalt von 48 pC. bleibt ein Theil Natronsalpeter ungelöst. Um eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung herzustellen, genügt es, den zerriebenen Salpeter 5 bis 10 Minuten lang mit dem Wasser zu schütteln; mit 20 Loth Salpeter und 10 Loth Wasser erhält man hinreichend Flüssigkeit zur Prüfung mittelst des Aräometers; ermittelt man das spec. Gew. durch Wägung, so ist das Resultat weit genauer. Es liegt auf der Hand, daſs man bei dieser Prüfungsweise sich zu überzeugen hat, ob in dem Salpeter nicht das spec. Gew. der Lösung ebenfalls erhöhende Salze, wie Kochsalz oder Chlorkalium, vorhanden sind.

Alkalien im Allgemeinen.

R. Cartmell (1) benutzt die Thatsache, daſs die gelbe Färbung der Natronflamme ausgelöscht wird, wenn man sie durch eine bläulich gefärbte Flüssigkeit, am besten eine Indiglösung betrachtet, während unter denselben oder ähnlichen Umständen dieſs für die Kali- oder Lithionflamme nicht eintritt, als Mittel zur Unterscheidung und Erkennung der Alkalien. In einer nur Natron und Lithion enthaltenden Mischung sind durch Indiglösung die rothen Strahlen des Lithions noch sichtbar, wenn letzteres nur $^1/_{1000}$ der Mischung beträgt. In gleicher Weise sind die

(1) Phil. Mag. [4] XVI, 328; Pharm. J. Trans. XVIII, 426; J. pharm. [3] XXXV, 353.

Alkalien im Allgemeinen. rothen Strahlen des Kali's noch erkennbar, wenn in einer Mischung mit Natron ersteres nur $^1/_{200}$ beträgt. Zur Erkennung des Kali's neben Natron oder Lithion bedient sich Cartmell eines tiefblauen Kobaltglases, durch welches gesehen die Kaliflamme intensiv violett erscheint, und zwar noch sichtbar bei 1 Th. Kali auf 200 Th. Natron. Ist Lithion neben Kali oder neben Kali und Natron vorhanden, so ist ersteres in der Art zu erkennen, dafs man zwei Platindrähte anwendet, von denen der eine an seiner Spitze etwas reines schwefels. Kali, der andere das zu prüfende Salz trägt. Enthält letzteres nur 1 Th. Lithion auf 200 Th. Kali, so zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Farbe beider durch die Indiglösung gesehenen Flammen, in dem Sinne, dafs die der lithionhaltigen Probe viel heller roth ist. Man erkennt also einen Natrongehalt an der gelben Flamme mit blofsem Auge; das Kali am Violettroth durch Kobaltglas, das Lithion bei Abwesenheit von Kali an der rothen Flamme durch Indigsolution, bei Anwesenheit von Kali durch die heller rothe Flamme, im Vergleich mit der von Kali für sich. Die geeignet gefärbte Indiglösung erhält man durch Wasserzusatz bis zu dem Punkte, wo eine intensive Natronflamme schwach röthlich erscheint, wenn man sie durch die in einem Fläschchen von der Gestalt und Gröfse einer Uhr enthaltene Lösung betrachtet. Cartmell hebt hervor, dafs zu diesen Versuchen eine farblose Flamme erforderlich sei; am besten dient die ganz blafsblaue Flamme einer Gaslampe, deren Farbe durch die intensivste Natronflamme nur wenig heller wird, wenn man sie durch Indiglösung betrachtet. Die schwefels. Salze der Alkalien sind zu diesen Versuchen besser geeignet, als die leichter flüchtigen Chlormetalle; die Intensität der Reaction wird aber erhöht, wenn man die am Platindraht angeschmolzene Probe mit etwas Salzsäure befeuchtet und dann in den Flammenrand hält. — Auch die Flammenfärbungen durch alkalische Erden lassen sich zur Erkennung der einzelnen Glieder, insbesondere zur Nachweisung sehr kleiner

Mengen von Strontian benutzen. Am besten dienen hierzu wieder die schwefels. Salze, welche an einem sehr feinen Platindraht dem äufseren Rande der Flamme dargeboten werden. Die mit blofsem Auge betrachtete Färbung wird intensiver, wenn man sie anfangs in die Reductionsflamme bringt und dann entweder mit Salzsäure befeuchtet, oder etwas mit Salzsäure befeuchteten Asbest in die Flamme unmittelbar unter die Probe hält. Mit Mischungen von alkalischen Erden beoabachtet man stets zuerst das Grün des Baryts, dann das Hellroth des Strontians, zuletzt das kaum sichtbare dunklere Roth des Kalks. Bei stark vorherrschendem Strontian oder Kalk ist das Grün des Baryts nur dann deutlich bemerkbar, wenn man den Draht wiederholt in die Flamme bringt und wieder herauszieht. Bei gröfserem Kalkgehalt kann die Baryt- und die Strontianflamme kaum mehr unterschieden werden. Durch eine verdünntere Indiglösung betrachtet erscheint die Kalkflamme olivengrün, die Strontianflamme intensiv roth, beides nach vorherigem Befeuchten mit Salzsäure. Cartmell benutzt diefs, mit Hülfe der gewöhnlichen Trennungsmittel für die alkalischen Erden, zur Erkennung des Strontians und des Kalks. Die hierzu verwendete Indiglösung wird so weit verdünnt, bis die Flamme mit schwefels. Kalk olivengrün erscheint; bei zu grofser Verdünnung wird sie schwach roth. Ist Natron vorhanden, so treten die Flammenfarben der alkalischen Erden erst dann deutlich auf, wenn dieses verflüchtigt ist. Alkalien im Allgemeinen.

W. Plunkett (1) empfiehlt, wegen der gröfseren Löslichkeit des Weinsteins in freien Säuren, zur Nachweisung von Kali eine Auflösung von zweifach-weins. Natron, statt freier Weinsäure. Er findet, dafs in einer Auflösung von schwefels. Kali (in 1000 Th. 1,25 Salz enthaltend), in welcher Weinsäure keinen Niederschlag mehr erzeugt, durch zweifach-weins. Natron noch eine schwache Trübung beim Kali.

(1) Chem. Gaz. 1858, 217; J. pharm. [3] XXXIV, 371.

Schütteln und Stehen entsteht; ebenso bildet sich noch in einer Lösung eines Kalisalzes, in welcher durch freie Weinsäure kein Weinstein mehr gefällt wird, nach dem Abfiltriren desselben ein neuer Niederschlag beim Schütteln mit zweifach-weins. Natron.

Lithion. Jenzsch (1) macht darauf aufmerksam, dafs durch Platinchlorid aus einer neben Chlorkalium auch Chlorlithium enthaltenden Auflösung leicht ein chlorlithiumhaltiger Niederschlag erhalten wird. Derselbe ist ein Gemenge in wechselnden Verhältnissen von citrongelbem Kaliumplatinchlorid mit einer ebenfalls krystallinischen orangegelben, wie es scheint sich später bildenden Verbindung, von welcher Jenzsch vermuthet, dafs sie ein in überschüssigem alkoholischem Platinchlorid lösliches Doppelsalz von Kalium- und Lithiumplatinchlorid sei, sofern in der überstehenden Lösung dann stets Chlorkalium nachzuweisen ist.

Verhalten der Chlormetalle zu Salpetersäure. H. Wurtz (2) theilt die Resultate von zum Theil schon 1850 angestellten Versuchen über das Verhalten der Salpetersäure gegen Chlormetalle mit. Er findet, wie auch L. Smith (3), dafs alkalische Chlormetalle durch Abdampfen mit überschüssiger Salpetersäure von 1,29 spec. Gew. leicht und völlig zersetzt werden. Sind die Chlormetalle in Auflösung, oder lösen sie sich im Verlauf des Abdampfens, so genügt einmaliges Abdampfen zur Umwandlung in salpeters. Salze. Mit Krystallen von Chlornatrium beginnt die Gasentwickelung bei 75°, bei 100° ist sie weit stärker und das Salz löst sich zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abkühlen Natronsalpeter absetzt; das sich entwickelnde Gas ist braungelb und wird fast völlig von Wasser absorbirt. Chlormagnesium verhält sich dem Chlornatrium ähnlich; bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,43 spec. Gew.

(1) Pogg. Ann. CIV, 102; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 815. — (2) Sill. Am. J. [2] XXV, 371; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 31. — (3) Jahresber. f. 1853, 662.

ist der Rückstand nach einmaligem Abdampfen chlorfrei; bei Säure von 1,29 ist zweimaliges Abdampfen erforderlich. Chlorcalcium und Chlorstrontium verwandeln sich schon bei einmaligem Verdampfen völlig in salpeters. Salze. Chlorbaryum zersetzt sich leicht in verdünnter Lösung, schwieriger als ungelöstes Salz. Der Niederschlag, welcher durch Chlorbaryum oder Chlorstrontium in Salpetersäure erzeugt wird, ist salpeters. Salz. Chloraluminium und Chlorberyllium gehen durch einmaliges Abdampfen mit Säure von 1,29 spec. Gew. in salpeters. Salze über; Eisenchlorid wird dagegen auch bei wiederholtem Verdampfen damit nicht chlorfrei. Chlorblei, Mangan-, Nickel- und Kobaltchlorür, Chromchlorid und Uranchlorid verwandeln sich bei einmaliger Behandlung in reine salpeters. Salze, Chlorzink, Chlorcadmium und Chlorkupfer verlieren dagegen auch bei wiederholtem Verdampfen nicht alles Chlor. Quecksilberchlorür löst sich allmälig in der Säure zu salpeters. Salz und Chlorid; letzteres ist in Salpetersäure schwer löslich und wird davon, wie auch Chlorsilber, gar nicht zersetzt. Auch Goldchlorid, Platinchlorid, Zinnchlorür, Wismuthchlorid und Antimonchlorür, so wie die Chloride des Cers, Lanthans und Didyms werden durch Abdampfen mit Salpetersäure nur schwierig oder unvollständig zersetzt. Arsenchlorür verwandelt sich vollständig in Arsensäure, eine Auflösung von Molybdänsäure in Salzsäure in krystallisirte chlorfreie Molybdänsäure.

Verhalten der Chlormetalle zu Salpetersäure.

H. Wurtz (1) bespricht auch das Verhalten kalter concentrirter Salpetersäure zu Chlormetallen. Er bestätigt die schon bekannte Thatsache, dafs aus Auflösungen von mehreren Chlormetallen durch Zufügen von 2 oder mehreren Volumen concentrirter Salpetersäure die salpeters. Salze ausgefällt werden. Fast vollständig geschieht diese Ausfällung bei Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcadmium.

(1) Sill. Am. J. [2] XXVI, 188; J. pr. Chem. LXXVI, 86; Instit. 1859, 128.

Trennung der Magnesia von Alkalien.

Gestützt auf das vorstehend beschriebene Verhalten der Chlormetalle gegen Salpetersäure bewirkt H. Wurtz (1) die Trennung der Magnesia von den Alkalien in folgender Weise. Die Chlorverbindungen werden so lange mit Salpetersäure digerirt, als bei neuem Zusatz von Säure die Flüssigkeit sich noch gelb färbt und darüber gehaltenes Lackmuspapier noch rasch gebleicht wird. Die Lösung wird dann verdampft, der Rückstand im Platintiegel geglüht und unter Zusatz von etwas kohlens. Ammoniak geschmolzen. Man behandelt dann mit Wasser, leitet zur Ausfällung von etwa gelöster Magnesia etwas Kohlensäure durch die heifse Flüssigkeit und filtrirt. Im Filtrat bestimmt man die Alkalien.

Schaffgotsch (2) empfiehlt das Verhalten des einfach-kohlens. Ammoniaks gegen Magnesiasalze als Mittel zur Trennung der Magnesia von den Alkalien. Eine Auflösung eines Magnesiasalzes giebt mit einer Mischung von anderthalb-kohlens. Ammoniak und Aetzammoniak, welche auf 1 Aeq. Kohlensäure 1 Aeq. Ammoniak oder mehr enthält, einen anfangs flockigen, dann krystallinisch-körnig werdenden Niederschlag, $NH_4O, CO_2 + MgO, CO_2 + 4HO$ (Favre), welcher in einem Ueberschufs der obigen, nicht zu verdünnten Mischung höchst schwer löslich ist und damit vollkommen und leicht ausgewaschen werden kann. Bei Trennungen von Magnesia und Natron ist das ausgewaschene Doppelsalz alkalifrei, bei Trennungen von Kali enthält es dagegen stets etwas von dieser Base, welche der geglühten Magnesia durch heifses Wasser zu entziehen ist. Die von Schaffgotsch zur Prüfung des Verfahrens angestellten Versuche gaben befriedigende Resultate. — Dieselbe Trennungsmethode der Magnesia von den Alkalien beschreibt auch H. Weber (3).

(1) Sill. Am. J. [2] XXVI, 83; J. pr. Chem. LXXVI, 84. — (2) Pogg. Ann. CIV, 482; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 748. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 161.

Wittstein (1) benutzt das Verhalten der Molybdänsäure zu Phosphorsäure und Ammoniak in sauren Lösungen zur quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure. Die gelbe Verbindung enthält nach Nutzinger (2) 92,7 (92,46) pC. Molybdänsäure. Molybdänsäure.

H. Rose (3) bespricht, gestützt auf die S. 185 dieses Berichtes mitgetheilten Versuche, die Vorsichtsmaſsregeln, welche bei Aufsuchung des Arsens nach dem Verfahren von F. C. Schneider (4) zu beobachten sind. Enthält die organische Substanz das Arsen nur als arsenige Säure, so wird bei der Destillation derselben mit Schwefelsäure und geschmolzenem Kochsalz oder Steinsalz (welche vor gewöhnlichem Kochsalz den Vortheil bieten, daſs die Säure langsamer einwirkt) alles Arsen als Arsenchlorür übergetrieben; in der organischen Substanz läſst sich kein Arsen mehr nachweisen. Das Destillat ist frei von schwefliger Säure, wenn auf 1 Aeq. Chlornatrium nicht mehr als 1 Aeq. Schwefelsäure genommen wird. Enthält die organische Substanz viel Fett, so setzt sich in dem Destillat ein fettartiger Körper ab, der die genauere Bestimmung des Arsens als Schwefelarsen erschwert, weſshalb dieselbe in diesem Fall, nach Umwandlung der arsenigen Säure in Arsensäure mittelst chlors. Kalis, als arsens. Ammoniak-Magnesia zu geschehen hat. Destillirt man die organische Substanz, statt mit Chlornatrium und Schwefelsäure, mit concentrirter Salzsäure, so verflüchtigt sich das Arsenchlorür später; der Inhalt der Retorte schwärzt sich bedeutend, ehe alles Arsen übergegangen ist. Enthält die organische Substanz, das Arsen als Arsensäure, so gelingt die vollständige Verflüchtigung des Arsens nur nach wiederholter Destillation mit Chlornatrium und Schwefelsäure. Rose empfiehlt deſshalb, die organische Substanz in einer tubulirten Retorte mit Arsen.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 70. — (2) Jahresber. f. 1855, 374. — (3) In der S. 184 angef. Abhandl. — (4) Jahresber. f. 1851, 630.

Arsen. Chlornatrium und Schwefelsäure zu destilliren, bis das Destillat mit Schwefelwasserstoff keine gelbe Fällung mehr erzeugt, dann von Neuem Schwefelsäure und Chlornatrium nebst etwas schwefliger Säure zuzufügen, einige Zeit zu digeriren und nun unter Zusatz von Eisenchlorid (zur Entfernung der schwefligen Säure) die Destillation fortzusetzen. Rose erwähnt noch, dafs aus seinen Versuchen hervorgehe, dafs das Verfahren von Malaguti und Sarzeau (1) — Destillation der auf Arsen zu prüfenden Substanz mit Königswasser — dem Schneider'schen an Genauigkeit nachstehe.

Bezüglich der Angaben Sicherer's (2) über die von mehreren englischen Chemikern zur Erkennung oder Unterscheidung von Arsen und Antimon, nach ihrer Ausfällung durch metallisches Kupfer, befolgten Methoden, bemerkt H. Reinsch (3), dafs diefs in nachstehender Weise am Besten gelinge. Erwärmt man eine 1/[illegible] enthaltende, mit etwas Salzsäure versetzte Auflösung von Arsensäure auf 70 bis 80° mit wiederholt erneuertem blankem Kupferdraht, so sinkt der Arsengehalt auf 1/[illegible] bis 1/[illegible]. Erhitzt man die mit Wasser abgewaschenen, mit Arsen überzogenen Drähte mit wässerigem Ammoniak zum Sieden, so blättert sich der Arsenbeschlag vollkommen ab und 1/[illegible] Milligrm. der abgeschiedenen Arsenflitter sind durch Erhitzen in einer lufthaltigen Röhre oder durch Behandlung der salpeters. Auflösung mit Schwefelwasserstoff noch erkennbar. Bei einem Antimongehalt ist der ebenfalls leicht abblätternde Beschlag hellgrau (bei gröfseren Mengen Antimon silberglänzend) und nie vollständig flüchtig; er bildet mit Salpetersäure keine vollkommene Auflösung und das Ungelöste färbt sich, nach dem Auswaschen, mit Schwefelwasserstoffwasser gelbroth. Auch durch successive Behandlung der

(1) Jahresber. f. 1853, 664. — (2) Jahresber. f. 1857, 589. — (3) Jahrb. pr. Pharm. IX, 1.

in einer erhitzten Röhre gebildeten, verschieden flüchtigen Oxyde mit salzs. Gas und mit Schwefelwasserstoffgas lassen sich beide Metalle leicht unterscheiden. Arsen.

Nach E. Davy (1) läfst sich zur Bildung von Arsenflecken aus angezündetem Arsenwasserstoff statt Glas oder Porcellan auch Platin als dickes Blech (nicht als dünne Folie) anwenden. Die Flecke haften fest auf dem Metall und verschwinden bei stärkerem Erhitzen leicht mit Knoblauchgeruch. Antimonflecke verschwinden beim Erhitzen über einer Spiritusflamme nicht.

Die Oxyde des Antimons können, nach R. Bunsen (2), am leichtesten und sichersten durch ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure und salpeters. Silberoxyd-Ammoniak unterschieden werden. Antimonsäure und antimons. Antimonoxyd lösen sich, selbst wenn sie vorher stark erhitzt waren, nach Zusatz von etwas Jodkalium bei gelindem Erwärmen in Salzsäure mit dunkelbrauner Farbe, unter Ausscheidung von Jod, das im überschüssigen Jodkalium gelöst bleibt. Antimonoxyd dagegen wird von der Säure ohne Ausscheidung von Jod zu einer hellgelben Flüssigkeit aufgenommen. Da nur das dem Antimonoxyd entsprechende Jodid SbJ_3 existirt, so entsteht im ersteren Fall SbJ_3 und J_2, im letzteren nur SbJ_3. Ist die Menge der gelösten Antimonsäure nicht zu gering, so zeigen sich bei dem Kochen der Flüssigkeit violette Dämpfe, aber selbst bei Spuren reicht es hin, die etwas verdünnte Lösung mit Schwefelkohlenstoff zu schütteln, um die veilchenblaue oder amethystrothe Jodfärbung hervorzubringen. Selbstverständlich mufs die angewendete Salzsäure chlorfrei sein und das Jodkalium darf keine Jodsäure enthalten. — Zur Unterscheidung der An- Antimon.

(1) Aus the Chemist, 1856, Oct. und Procter's Am. Journ. of Pharm. XXIX, 172 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 185. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVI, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 355; Chem. Centr. 1858, 523; Dingl. pol. J. CXLIX, 267; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 378; Ann. ch. phys. [3] LIV, 91; Chem. Gaz. 1858, 311; Cimento VIII, 56.

Antimon. timonsäure von dem antimons. Antimonoxyd benutzt man das salpeters. Silberoxyd-Ammoniak. Freies oder mit Antimonsäure verbundenes Antimonoxyd reducirt in diesem Salze das Silberoxyd zu schwarzem Silberoxydul. Reibt man die zu prüfende Oxydationsstufe mit Wasser zu einem milchigen Tropfen an, den man auf einer Porcellanfläche eintrocknet, so erhält man beim Befeuchten und gelinden Erwärmen mit dem Silbersalz einen dunkelschwarzen Fleck. — Durch dieselbe Reaction lassen sich auch die nach der Marsh'schen Methode erhaltenen Arsen- und Antimonflecke mit Sicherheit unterscheiden. Betropft man den Antimonfleck mit so viel Salpetersäure von 1,42 spec. Gew., dafs er gerade davon benetzt ist, so verschwindet er bei gelindem Erwärmen, und verdampft man die Säure, ohne dafs sie zum Kochen kommt, so besteht der zurückbleibende weifse Anflug zum gröfsten Theil aus Antimonoxyd, welches mit salpeters. Silberoxyd-Ammoniak sich schwärzt. Ein Arsenfleck liefert bei derselben Behandlung einen gelben oder braunen Niederschlag von arsenigs. oder arsens. Silberoxyd.

Zur quantitativen Bestimmung wägt man das Antimon am zweckmäfsigsten als antimons. Antimonoxyd, Sb_2O_4, welches bei dem Glühen an der Luft weder flüchtig noch zersetzbar ist. Zur Umwandlung von Schwefelantimon in antimons. Antimonoxyd befeuchtet man am Besten dasselbe in einem gewogenen Porcellantiegel mit concavem Deckel zuerst mit 4 bis 5 Tropfen Salpetersäure von 1,42 spec. Gew., und fügt dann das 8- bis 10fache Gewicht rauchender (bei 86° siedender) Salpetersäure zu. In diesem Fall scheidet sich (ohne Entzündung) der Schwefel als ein feinzertheiltes Pulver aus, das sich leicht und vollständig oxydirt, wenn man die Säure allmälig im Wasserbade verdunsten läfst. Die im Tiegel zurückbleibende weifse Masse, welche aus Antimonsäure und Schwefelsäure besteht, läfst sich ohne Verlust durch Glühen in reines antimons. Antimonoxyd verwandeln. Mit Salpetersäure von 1,42 spec. Gew.

Antimon.

gelingt die Verwandlung des Antimons in Antimonsäure nur unvollständig und es ist dann beim Glühen ein Verlust von schwefels. Antimonoxyd zu befürchten. Aufserdem bewirkt der fast 10° über dem Schmelzpunkt des Schwefels liegende Kochpunkt der Säure, dafs der bei der Oxydation ausgeschiedene Schwefel zu Tropfen zusammenschmilzt, welche sich nur schwierig oxydiren und beim Glühen auf das bereits gebildete Oxyd zersetzend zurückwirken. — Auch durch Glühen mit Quecksilberoxyd läfst sich das Schwefelantimon bequem in antimons. Antimonoxyd umwandeln. Man erhitzt zu diesem Zweck das mit 30 bis 40 Th. (gefälltem) Quecksilberoxyd (1) gemengte Schwefelmetall in einem offenen Porcellantiegel und mäfsigt die Temperatur, sobald die Oxydation beginnt, was man an einer plötzlich eintretenden Entwickelung von grauen Quecksilberdämpfen erkennt. Sobald diese nachlassen, erhitzt man den Tiegel stärker, zuletzt über der Glasbläserlampe, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt. Da in einem Porcellantiegel das Quecksilberoxyd sich nur langsam verflüchtigt, so ist es zweckmäfsiger, sich eines mit Quecksilberoxyd ausgefütterten Platintiegels zu bedienen. Das antimons. Antimonoxyd bleibt als ein zartes weifses, nicht im Mindesten an den Tiegelwänden haftendes Pulver zurück. Enthält das Schwefelantimon freien Schwefel beigemengt, so mufs dieser vor der Oxydation durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden, weil durch denselben selbst in einem grofsen Ueberschufs von Quecksilberoxyd eine schwache Verpuffung bewirkt wird. Auch bei der Oxydation mittelst Salpetersäure ist es zweckmäfsig, vorhandenen freien Schwefel vorher zu entziehen. Es geschieht diefs einfach in der Art, dafs man den Trichter, der das Filter mit dem scharf getrockneten schwefelhaltigen Schwefelantimon enthält, auf ein gewöhnliches Probirglas stellt und den Niederschlag vom

(1) Da auch sorgfältig bereitetes Quecksilberoxyd stets einen kleinen Rückstand läfst, so ist dieser, nach Bunsen, ein für allemal zu bestimmen und von dem gefundenen antimons. Antimonoxyd abzurechnen.

Antimon. Rande des Filters aus mit 10 bis 12 Grm. Schwefelkohlenstoff übergiefst. Die Flüssigkeit, welche in einigen Secunden durchgelaufen ist, wird 8- bis 10 mal auf das Filter zurückgegossen, indem man den Trichter abwechselnd von einem auf ein anderes Probirglas setzt. Um denselben Schwefelkohlenstoff zur 4- bis 5 maligen Wiederholung dieser Operation benutzen zu können, destillirt man ihn aus einem Probirglas in ein anderes und unterbricht das Extrahiren, wenn der zurückbleibende Schwefel nur noch wenig beträgt.

Zur Trennung des Arsens vom Antimon läfst sich das Verhalten ihrer Schwefelverbindungen gegen saures schwefligs. Kali benutzen. Frisch gefälltes Schwefelarsen löst sich beim Digeriren mit schwefliger Säure und saurem schwefligs. Kali auf: $2 AsS_3 + 8(KO, 2SO_2) = 2(KO, AsO_3) + 6(KO, S_2O_2) + S_3 + 7SO_2$. Beim Erhitzen bis zum Sieden trübt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel, der bei längerem Kochen zum gröfseren Theil wieder verschwindet. Schwefelantimon und Schwefelzinn lösen sich unter diesen Umständen nicht auf und lassen sich defshalb leicht vom Schwefelarsen trennen, indem man ihre Lösung in Schwefelkalium mit einem grofsen Ueberschufs von wässeriger schwefliger Säure ausfällt, zuerst im Wasserbade digerirt und dann kocht, bis $^2/_3$ des Wassers und alle schweflige Säure verjagt ist. Das ungelöst bleibende Schwefelmetall ist arsenfrei, das Filtrat enthält alles Arsen als arsenige Säure, welche unmittelbar durch Schwefelwasserstoff gefällt werden kann. Zur Umwandlung von viel freien Schwefel enthaltendem Schwefelarsen in Arsensäure (zum Zweck deren Bestimmung als $AsO_5, 2 MgO, NH_4O + HO$) ist es unzulässig, chlors. Kali und Salzsäure (wegen Verflüchtigung von Chlorarsen) oder Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. anzuwenden. Auch hier geschieht die Oxydation am besten mittelst überschüssiger rauchender Salpetersäure, mit welcher man den scharf getrockneten Niederschlag wie auch das Filter in einer bedeckten Porcellanschale tropfenweise übergiefst und zuletzt im Wasser-

bade bis zur Verjagung der meisten Säure erhitzt. Enthielt der Niederschlag kleine Mengen von Schwefelantimon, so bleibt dieses, nachträglich bestimmbar, als Antimonsäure ungelöst. Die salpeters. Lösung versetzt man unter *gelinder* Erwärmung mit etwas chlors. Kali, um die aus dem Papier gebildeten Substanzen vollständiger zu oxydiren. Bei der Trennung des Zinns vom Arsen nach diesem Verfahren läuft die Flüssigkeit stets trübe durch das Filter, wenn das Zweifach-Schwefelzinn mit reinem Wasser ausgewaschen wird. Man vermeidet diefs dadurch, dafs man den Niederschlag mit concentrirter Chlornatriumlösung vollständig auswascht und darauf das Chlornatrium durch eine Lösung von essigs. Ammoniak, die einen kleinen Ueberschufs von Essigsäure enthalten mufs, verdrängt. Essigs. Ammoniak ist hierzu aus dem Grunde nicht ausschliefslich verwendbar, weil die arsenige Säure aus dieser Lösung nicht vollständig durch Schwefelwasserstoff fällbar ist, sofern letzterer das Salz theilweise in freie Essigsäure und Schwefelammonium zerlegt. Das bei dem Auswaschen der Chlornatriumlösung ablaufende Waschwasser darf defshalb den Flüssigkeiten der Analyse nicht beigemischt werden. Das mit dem Waschwasser im Niederschlag zurückbleibende essigs. Ammoniak verdunstet bei dem Trocknen des Filters; das rein zurückbleibende Schwefelzinn wird durch Glühen an der Luft in Zinnsäure verwandelt. Antimon.

Zur volumetrischen Bestimmung von Zinn nach dem von Streng (1) vorgeschlagenen Verfahren empfiehlt E. Mulder (2) zur möglichsten Vermeidung von Fehlern (welche theils von der Unsicherheit des Aequivalents des Chroms oder Zinns, theils von der Reinheit des chroms. Kali's, dem Luftgehalt der Auflösung, der Calibrirung der Apparate u. s. w. abhängig sind), den Gehalt der Chrom- Zinn.

(1) Jahresber. f. 1854, 716. — (2) Scheik. Verhandel. en Onderzoek., I. deel, 2. stuk, Onderzoek. 48.

Zinn. säurelösung mittelst reinen Zinns vorher festzustellen, und von letzterem wie von der zur Auflösung nöthigen Säure stets möglichst gleiche Mengen anzuwenden. Er empfiehlt ferner, das Zinn oder das auf Zinn zu prüfende Metall in Salzsäure in einem Strom von Kohlensäure aufzulösen und die Titrirung (mit Hülfe einer von ihm hierzu beschriebenen und durch eine Zeichnung verdeutlichten Vorrichtung) ebenfalls in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorzunehmen. Enthält das Zinn Kupfer, Blei, Arsen oder Eisen, so geht nur letzteres Metall als Eisenchlorür in Auflösung. Um dieses für die Titrirung unschädlich zu machen, fügt man der erkalteten Auflösung nach und nach eisenfreies Zink zu, so lange noch Zinn ausgeschieden wird und wascht letzteres mit Wasser ab, bis die ablaufende Lösung frei von Eisen ist. Man löst dann das Zinn wieder in Salzsäure im Kohlensäurestrom auf und titrirt die Lösung. Von Salzsäure unangreifbare Zinnlegirungen löst man in Königswasser, fällt dann mit Zink aus und entzieht dem niedergefallenen Metallpulver durch Salzsäure wie oben das Zinn.

E. Häffely hatte in seiner Abhandlung über einige Verbindungen des Zinns mit Arsen (1) angegeben, dafs man die constante Zusammensetzung des Niederschlags, welchen Salpetersäure in einer Auflösung von zinns. und vorwaltendem arsens. Natron erzeugt, zur quantitativen Analyse und als Ersatz der von Levol (2) beschriebenen Methode zur Bestimmung des Arsens in Legirungen benutzen könne. Levol (3) hebt nun hervor, dafs das von ihm angegebene Verfahren darauf berechnet sei, sehr kleine Mengen von Arsen in Legirungen zu bestimmen, was auf dem von Häffely angegebenen Wege keineswegs möglich sei.

(1) Jahresber. f. 1855, 395. — (2) Ann. ch. phys. [3] XVI, 493; Berzelius' Jahresber. XXVI, 220. — (3) Ann. ch. phys. [3] LIV, 226.

Eisen.

Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens in Eisenerzen (Hämatit und Magneteisenstein) giebt W. Wallace (1) ein Verfahren an, welches aus den von Mène (2) und von Penny (3) für denselben Zweck beschriebenen combinirt ist. Er erwärmt das feingepulverte Mineral (1 bis 2 Grm.) mit rauchender Salzsäure unter vorsichtigem Zusatz einer Auflösung von Zinnchlorür (von 1,6 spec. Gew.), wo sich nach wenigen Minuten alles Eisenoxyd zu einer blafsgelben Flüssigkeit löst (4). Man fügt nun aus einer Bürette eine verdünnte Zinnchlorürlösung (5 Th. der obigen auf 95 Th. Wasser) zu, bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist, was auf einen Tropfen erkennbar ist. Die stark verdünnte Lösung wird dann auf ihren Eisenoxydulgehalt mittelst übermangans. Kali's oder chroms. Kali's titrirt. Letzterem giebt Wallace wegen der constanten Zusammensetzung den Vorzug. Bei einem zu bestimmenden Oxydulgehalt des Erzes sei das zur nöthigen Umwandlung des Oxyds in Oxydul erforderliche Zinnchlorür in verdünnterer Lösung (1 Salz auf 9 Wasser) aus einer Bürette zuzufügen und dann die Menge derselben Zinnchlorürlösung zu ermitteln, welche 1 Grm. reines Eisenoxyd reducirt, wo dann, nach der Bestimmung der Totalmenge des Eisens, sich der Oxyd- und der Oxydulgehalt durch Rechnung

(1) Chem. Gaz. 1858, 274; Dingl. pol. J. CXLIX, 440; J. pr. Chem. LXXVI, 175. — (2) Jahresber. f. 1850, 601. — (3) Jahresber. f. 1850, 599; f. 1851, 633. — (4) O. L. Erdmann (J. pr. Chem. LXXVI, 176) bemerkt, dafs aufser Zinnchlorür auch metallisches Zink die Auflösung von Eisenerzen in Salzsäure beschleunige. Er empfiehlt defshalb bei Eisenproben, statt erst die Lösung des Eisenerzes zu bereiten und diese dann mit Zink zu reduciren, neben dem Eisenerz sogleich ein Stück metallisches Zink in die zur Lösung dienende Salzsäure zu bringen. Die Auflösung erfolgt bei den sonst schwerlöslichsten Erzen und geglühtem Eisenoxyd in der Wärme sehr leicht und schnell. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird dann, nachdem sie noch eine Zeit lang mit dem Wasserstoff entwickelnden Zink gestanden hat, mit übermangans. Kali titrirt.

ergebe. Zur Ermittelung von Thonerde neben Eisenoxyd wiegt Wallace die beiden durch Ammoniak gefällten und geglühten Oxyde, und bestimmt dann den Eisenoxydgehalt nach obigem Verfahren, wo sich aus der Differenz das Gewicht der Thonerde ergiebt.

Trennung des Eisenoxyds von Thonerde.

G. Chancel (1) gründet auf das Verhalten des unterschwefligs. Natrons gegen Eisenoxydsalze eine einfache Methode zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde. Versetzt man die Auflösung eines Eisenoxydsalzes mit einem Ueberschufs von unterschwefligs. Natron, so erzeugt sich, aber nur vorübergehend, eine sehr intensive violette Färbung, indem das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt wird, welches in der farblosen Flüssigkeit als tetrathions. Salz oder als unterschwefligs. Doppelsalz enthalten ist. Schon Fordos und Gélis geben an, dafs hierbei nie Schwefelsäure, sondern nur Tetrathionsäure entstehe. Mit einem Eisenoxydulsalz erzeugt überschüssiges unterschwefligs. Natron ein lösliches Doppelsalz. Eine solche Lösung läfst sich filtriren und abdampfen, ohne dafs das Eisen eine Neigung zeigt, Schwefeleisen zu bilden. Schwache Basen, wie Thonerde oder Chromoxyd, bilden mit unterschwefliger Säure keine oder nur äufserst zersetzbare Verbindungen. Ein möglichst neutrales Thonerdesalz, Alaun z. B., trübt sich, mit überschüssigem unterschwefligs. Natron versetzt, beim Erwärmen auf 60 bis 65° unter Ausfällung von Thonerde und Schwefel und unter Entwickelung von schwefliger Säure : $Al_2O_3, 3 SO_3 + 3 (NaO, S_2O_2) = Al_2O_3 + 3 S + 3 SO_2 + 3 (NaO, SO_3)$. Das Thonerde- oder Chromoxydsalz giebt seine Säure an das unterschwefligs. Alkali ab, welches letztere alsdann wie durch eine freie Säure zerfällt. Zur vollständigen Fällung der Thonerde ist es erforderlich, dafs die Flüssigkeit genügend verdünnt

(1) Compt. rend. XLVI, 987; Instit. 1858, 188; Ann. Ch. Pharm. CVIII, 237; J. pr. Chem. LXXIV, 471.

ist; sie darf in 100 CC. höchstens 2 Grm. Alaun enthalten und sie mufs im Sieden erhalten werden, so lange sich noch schweflige Säure entwickelt. Die Thonerde wird hierbei in einem compacten, durchaus nicht gallertartigen Zustand gefällt; sie setzt sich leicht ab, läfst sich schnell auswaschen und ist nach dem Glühen, wobei der Schwefel entweicht, vollkommen weifs. Zur Trennung der Thonerde von Eisenoxyd sättigt man die Lösung nahezu mit kohlens. Natron, fügt dann so viel Wasser zu, dafs die Flüssigkeit auf 50 CC. nicht mehr als 0,1 Grm. Thonerde enthält und vermischt sie *kalt* mit einem geringen Ueberschufs von unterschwefligs. Natron, bis zur vollkommenen Entfärbung. (Ist die Flüssigkeit hierbei warm, so beginnt die Thonerdeausscheidung vor der völligen Reduction des Eisenoxyds und der Niederschlag ist dann eisenoxydhaltig.) Man erhitzt nun die Flüssigkeit zum Sieden, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, sammelt den Niederschlag auf dem Filter, wascht ihn mit kochendem Wasser aus und glüht ihn zuerst im bedeckten, dann im offenen Porcellantiegel. Zur Bestimmung des Eisens verdampft man das Filtrat sammt Waschwasser unter Zusatz von überschüssiger Salzsäure und dann von etwas chlors. Kali. Wenn der ausgeschiedene Schwefel gelb geworden ist, verdünnt man mit Wasser, filtrirt und fällt das Eisenoxyd mit Ammoniak.

Trennung des Eisenoxyds von Thonerde.

Pagels (1) hat die Analyse von Basalt in folgender Weise, unter Anwendung eines ihm von E. Mitscherlich angegebenen Verfahrens zur Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Alkalien und alkalischen Erden, ausgeführt. Der Basalt wurde nach dem Schmelzen (wobei der Wassergehalt bestimmt wird) fein gepulvert mit Salzsäure von 1,972 (1,1972?) spec. Gew. in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase eingeschmolzen, und diese

Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Alkalien und alkalischen Erden.

(1) In dessen Dissertatio de basaltae in argillam transmutatione; Berlin 1858.

Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Alkalien und alkalischen Erden.

8 Tage lang auf 100° erhitzt erhalten. Der Inhalt der Röhre wurde dann in einer Platinschale zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und mit Wasser behandelt, die von der Kieselsäure abfiltrirte wässerige Lösung heifs zur Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd mit etwas Salpetersäure versetzt und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak so viel bernsteins. Ammoniak zugesetzt, dafs Thonerde und Eisenoxyd vollständig als bernsteins. Salze ausgefällt wurden (bei der Fällung in der Hitze ist der Niederschlag weniger voluminös, leichter abzufiltriren und auszuwaschen; auch wird so die Thonerde ganz frei von Magnesia erhalten). Der Niederschlag wurde dann in Salzsäure gelöst, die Lösung nach Zusatz von Weinsäure mit Ammoniak übersättigt, aus der zum Kochen erhitzten Flüssigkeit das Eisen mittelst Schwefelammonium gefällt, der Niederschlag rasch abfiltrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, dann getrocknet, unter Zusatz von Salpetersäure erhitzt, durch Glühen von Schwefelsäure befreit und das Eisenoxyd gewogen; die vom Schwefeleisen abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand durch Glühen in reine Thonerde umgewandelt (ein etwaiger Gehalt des Basalts an Titansäure findet sich fast ganz bei der Thonerde; beide lassen sich mittelst Schwefelsäure leicht von einander trennen). Aus der von dem mittelst bernsteins. Ammoniaks hervorgebrachten Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Kalk mittelst oxals. Ammoniaks ausgefällt (etwa vorhandener Strontian wurde vom Kalk nach Stromeyer's Verfahren getrennt); das Filtrat mit Oxalsäure eingedampft gab einen nach dem Glühen aus kohlens. Magnesia, kohlens. Kali und kohlens. Natron bestehenden Rückstand. Bei dem Behandeln desselben mit wenig Wasser blieb kohlens. Magnesia ungelöst (von einem Mangangehalt wurde diese mittelst verdünnter Salpetersäure getrennt und als phosphors. Magnesia-Ammoniak oder schwefels. Magnesia bestimmt), die in Lösung gehenden Alkalien in gewöhnlicher Weise als Chlor-

metalle zusammen und dann das Kali als Kaliumplatinchlorid und das Natron als Chlornatrium oder als schwefels. Natron bestimmt. — Bei diesem Verfahren ist die Anwendung nicht flüchtiger Substanzen und die Gefahr, dafs die Gewichtsbestimmungen in Folge unvollständigen Auswaschens der Reagentien unrichtig ausfallen können, bis auf die zuletzt erfolgende Anwendung von Platinchlorid vermieden.

Aus einer mit Salmiak und Ammoniak versetzten Auflösung eines Manganoxydulsalzes wird durch Phosphorsäure alles Mangan als 2 MnO, NH_4O, PO_5, 2 HO so vollständig gefällt, dafs Schwefelammonium in dem Filtrat keinen Niederschlag mehr erzeugt. In einem Nickel- oder Kobaltsalz entsteht unter denselben Umständen und wenn eine hinreichende Menge von Salmiak und Ammoniak vorhanden ist, auch bei mehrtägigem Stehen kein Niederschlag. T. H. Henry (1) benutzt dieses Verhalten zur quantitativen Scheidung des Mangans von Kobalt und Nickel. Aus der vom phosphors. Manganoxydul-Ammoniak (welches nach dem Glühen = 2 MnO, PO_5 ist) abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Nickel oder Kobalt durch Schwefelwasserstoff und verwandelt das Schwefelmetall in Oxyd. Die Trennung des Mangans vom Kobalt sei aber erst bei zweimaligen Ausfällung des Mangans vollständig. Trennung des Nickels und Kobalts von Mangan.

Zur volumetrischen Bestimmung des Zinks beschreibt C. Mohr (2) zwei Methoden. Nach der ersteren, einer Modification des Verfahrens von Schaffner (3), wird das Zink aus ammoniakalischer Flüssigkeit mittelst einer Auflösung von Schwefelnatrium (welche mit schwefels. Zinkoxyd-Kali titrirt ist) ausgefällt und der Ueberschufs von Schwefelnatrium als Grenze der Reaction mittelst eines mit Nitroprussidnatriumlösung getränkten Papiers er- Zink.

(1) Phil. Mag. [4] XVI, 197; Chem. Centr. 1859, 94; J. pr. Chem. LXXVI, 252. — (2) Dingl. pol. J. CXLVIII, 118. — (3) Jahresber. f. 1856, 745.

Zink. mittelt, in derselben Weise, wie Kersting (1) mit Blutlaugensalzpapier bei der Zuckerprobe den auftretenden Kupfergehalt der Flüssigkeit erkennt. Bezüglich des von E. Schmidt (2) angegebenen Verfahrens, die gerösteten Galmei- oder Blendeproben mit einer Mischung von reinem und kohlens. Ammoniak aufzuschliefsen, findet Mohr, dafs dieselbe ihren Zweck nicht erfülle, sofern dadurch nur etwa die Hälfte des Zinks aus dem Galmei ausgezogen werde. Mohr löst das Zinkerz (Blende) in heifser Salpetersäure, neutralisirt nahezu mit kohlens. Natron und fällt in der Siedehitze unter Zusatz von essigs. Natron das Eisen aus. Bei einem Mangangehalt versetzt er die ammoniakalische Zinklösung mit weins. Alkali, wodurch die Fällung des Mangans vollkommen verhindert werde. Von dem zur Fällung verbrauchten Schwefelnatrium hat man diejenige (durch einen Controlversuch mit alkalisch gemachtem Wasser vorher ermittelte) Menge abzuziehen, welche erforderlich ist, um die Färbung auf dem Reagenzpapier hervorzubringen. — Die zweite Methode beruht darauf, dafs aus einer verdünnten, mit Salzsäure und Jodkalium versetzten Lösung von Ferridcyankalium durch eine neutrale Zinklösung unter Ausscheidung von Jod aller Ferridcyanwasserstoff als Ferrocyanzink gefällt wird: $Fe_2Cy_6H_3 + HJ + 4ZnO = 2(FeCy_3Zn_2) + J + 4HO$. Durch volumetrische Bestimmung des Jods mittelst unterschwefligs. Natron, bis die Flüssigkeit auf Zusatz von Stärkelösung entfärbt ist, findet man den Ferridcyangehalt. Vermischt man eine Zinklösung mit Jodkalium und dann mit überschüssigem Ferridcyankalium, so entspricht das ausgeschiedene Jod dem Zinkgehalt nach der Gleichung: $2(Fe_2Cy_6, Zn_3) + 2KJ = 3(FeCy_3, Zn_2) + FeCy_3K_2 + J_2$. Zur Ausführung der Probe vermischt man die zu untersuchende, mit Essigsäure angesäuerte Zinklösung

(1) Ann. Ch. Pharm. LXX, 251. — (2) Jahresber. f. 1850, 598.

mit einer Lösung von (umkrystallisirtem) Ferridcyankalium in geringem Ueberschufs, bis eine Probe der klaren Flüssigkeit mit Eisenoxydulsalz eine blaue Fällung giebt, und fügt dann Jodkalium zu. Nach dem Zusatz von Stärkekleister titrirt man mit einer Normallösung von unterschwefligs. Natron ($^2/_{10}$ Atom im Liter enthaltend). Versetzt man die letztere mit etwas zweifach-kohlens. Natron, so hält sie sich vor dem Licht geschützt in ganz damit angefüllten Flaschen unbestimmt lange Zeit. Zink.

I. Kupferschläger (1) empfiehlt als Zinkprobe auf trockenem Weg, das Mineral zu rösten, bis es keinen Gewichtsverlust mehr erleidet, und dann das gewogene Röstproduct mit Kohle bei Luftabschlufs zu glühen. Nach der Verflüchtigung von allem Zink habe man die Masse nur nochmals an der Luft zu glühen, bis alle Kohle verbrannt und das Eisen wieder oxydirt sei. Der Gewichtsverlust entspreche dem Zinkoxyd.

Trennung des Zinks von Nickel.

Nach C. Brunner (2) gelingt die Trennung des Zinks von Nickel in folgender Weise : Die salzs. oder salpeters. Lösung beider Metalle wird so stark verdünnt, dafs auf 1 Grm. der Oxyde wenigstens 500 Grm. Flüssigkeit kommen, und dann annähernd mit kohlens. Natron gesättigt, so dafs nur eine sehr geringe Menge freier Säure bleibt. Man leitet nun Schwefelwasserstoff durch die Lösung und setzt derselben, wenn ein grofser Theil des Zinks gefällt ist, einige Tropfen einer sehr verdünnten Auflösung von essigs. Natron zu, wo bei weiterem Durchleiten von Schwefelwasserstoff alles Schwefelzink herausfällt, welches nach 10 bis 12 Stunden abfiltrirt wird. Aus dem Filtrat wird das Nickel nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Kali niedergeschlagen. Als Bedingungen des Gelingens der Trennung hebt Brunner hervor, dafs die Lösung an-

(1) Rép. chim. appliquée I, 97. — (2) Dingl. pol. J. CL, 369; Chem. Centr. 1859, 26; Rép. chim. pure I, 255; Rép. chim. appliquée I, 246.

fänglich ein wenig, doch nur sehr schwach sauer sein müsse und dafs eine zu grofse Menge essigs. Natron so wie jede Erwärmung zu vermeiden sei. Auf dieselbe Weise lasse sich auch das Zink vom Kobalt trennen, ein Eisengehalt sei aber stets vorher (durch kohlens. Baryt) zu entfernen, sofern dieses Metall sonst theils in den Zink-, theils in den Nickel- oder Kobalt-Niederschlag eingehe.

Trennung des Zinks von Kupfer und Cadmium. R. Grundmann (1) zeigt, dafs in einer Lösung, welche viel Zink neben Kupfer oder Cadmium enthalte, die Trennung mittelst Schwefelwasserstoff durch einmalige Fällung nur unvollständig, durch zwei- oder dreimalige Fällung aber sicher zu erreichen sei, wenn eine bestimmte Menge freier Säure vorhanden ist. Er fand, dafs 110 CC. einer Zinkvitriollösung (0,2118 ZnO enthaltend) erst dann nicht mehr durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, wenn 4 CC. Salzsäure (von 1,10 spec. Gew.) zugefügt werden; bei geringerer Säuremenge findet theilweise oder auch vollständige Fällung statt. Eine Kupferlösung wird auch bei Gegenwart von sehr viel freier Salzsäure stets vollständig gefällt, eine Cadmiumlösung giebt dagegen mit Schwefelwasserstoff keine Fällung mehr, wenn dieselbe auf 65 CC. Flüssigkeit (0,4254 CdO enthaltend) 4 CC. Salzsäure von obiger Stärke enthält. Vgl. auch die Angaben von Rivot und Bouquet (2), Spirgatis (3), Calvert (4) und von Martin (5).

Kupfer. F. Pisani (6) bestimmt das Kupfer als Kupferjodür, Cu_2J, in folgender Weise. Man versetzt die Auflösung des Kupfers nach vorheriger Entfernung solcher Metalle, deren Jodverbindungen unlöslich sind, mit überschüssiger schwefliger Säure unter gelindem Erwärmen, und dann mit Jodkalium bis zur Entfärbung und so lange noch ein Nie-

(1) J. pr. Chem. LXXIII, 241. — (2) Jahresber. f. 1851, 636. — (3) Jahresber. f. 1852, 738. — (4) Jahresber. f. 1857, 597. — (5) Jahresber. f. 1856, 720. — (6) Compt. rend. XLVII, 294; Instit. 1858, 279; Dingl. pol. J. CXLIX, 448; J. pr. Chem. LXXVI, 497.

derschlag entsteht. Man erhitzt dann nahe zum Sieden und filtrirt das Kupferjodür auf einem gewogenen Filtrum ab. Es wird mit heifsem Wasser gewaschen und bei 110 bis 120° getrocknet. Läuft die Flüssigkeit beim Waschen trübe ab, so sammelt man diesen Antheil des Niederschlags auf einem zweiten (mit dem ersten gewogenen) Filtrum; hat man das Kupfer in salpeters. Lösung, so übersättigt man vor dem Zusatz der schwefligen Säure mit Kali und dann wieder mit verdünnter Schwefelsäure. Das Kupfer wird durch Jodkalium so vollständig gefällt, dafs nur 1 bis 2 Tausendtel davon in der Flüssigkeit bleiben. Von Cadmium und Zink werde das Kupfer in dieser Weise leicht und vollständig getrennt; bei Analysen von Messing sei jedoch das gewogene Zinkoxyd noch auf einen möglichen Rückhalt an Kupferoxyd zu untersuchen. Kupfer.

Nach A. Terreil (1) läfst sich das Kupfer rasch und genau mittelst übermangans. Kali's in folgender Weise bestimmen : Die Auflösung der Legirung oder der Kupferverbindung in einer Säure (war die angewendete Säure Salpetersäure, so ist diese vorher durch Erhitzen mit Schwefelsäure *vollkommen* zu verjagen) wird mit Ammoniak übersättigt, von etwa gefällten Metalloxyden abfiltrirt und dann mit einem schwefligs. Alkali bis zur Entfärbung gekocht. Die entfärbte Flüssigkeit wird nun von Neuem mit einem kleinen Ueberschufs an Salzsäure bis zur völligen Entfernung der schwefligen Säure gekocht und die verdünnte Flüssigkeit sodann mit Chamäleonlösung titrirt, deren Titer vorher, in derselben Weise, mit einem bekannten Gewicht reinen Kupfers festgestellt ist.

Zur Auffindung von Kupfer im Mehl und im Brot (letzterem werde in Belgien häufig Kupfervitriol zugesetzt) verfährt F. Donny (2) in folgender Weise : Das Mehl oder

(1) Compt. rend. XLVI, 230; Instit. 1858, 60; Chem. Gaz. 1858, 188; Dingl. pol. J. CXLVIII, 365. — (2) Compt. rend. XLVII, 562; Instit. 1858, 336.

Kupfer. Brot wird mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure 2 Stunden lang macerirt und dann erhitzt, bis sich eine trockene und brüchige Kohle bildet. Diese wird in einer Porcellanschale in der Muffel eingeäschert, die Asche mit Salpetersäure digerirt (wenn hierbei Kohle bleibt, so ist diese von neuem einzuäschern), der Auszug verdampft, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und nach dem Verdünnen mit Wasser in einer Platinschale der Wirkung eines schwachen galvanischen Stromes ausgesetzt; das ausgefällte Kupfer wird rasch abgewaschen und gewogen. Bei sehr kleinen Mengen sei es indessen vorzuziehen, das Kupfer in neutrales salpeters. Salz zu verwandeln und die in der Lösung durch Ferrocyankalium hervorgebrachte Färbung mit der durch dasselbe Salz in einer Kupferlösung von bekanntem Gehalt hervorgebrachten zu vergleichen. Es könne so noch $^1/_{20}$ Milligrm. Kupfer bestimmt werden. In verschiedenen Mehlsorten fand Donny in dieser Weise im Kilogramm 0,0011 bis 0,0033 Grm. metallisches Kupfer, in schlechtem Kleienmehl 0,0034 Grm., in gutem Brot 0,007 bis 0,0153 Grm., in Commißbrot und schlechteren Brotsorten 0,015 bis 0,0208 Grm.

Wismuth. J. Löwe (1) fand (vgl. S. 181), daſs das basisch-salpeters. Wismuthoxyd, wie es beim Verdampfen der salpeters. Lösung bis zum Syrup, mehrmaliges Vermischen des Rückstandes mit warmem Wasser und erneutes Verdampfen über dem Wasserbade erhalten wird, mit einer kalten Auflösung von salpeters. Ammoniak (1 Th. Salz auf 500 Th. Wasser) sich auswaschen läſst, ohne daſs das Filtrat eine Spur Wismuthoxyd enthielte. Er benutzt dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung des Wismuthoxyds, und auch, da das salpeters. Bleioxyd unter obigen Umständen auf-

(1) Jahresbericht des phys. Vereins in Frankfurt a. M. f. 1856-1857, 63 ff.; J. pr. Chem. LXXIV, 344 f.; Chem. Centr. 1858, 886 u. 890; Rép. chim. pure I, 94.

löslich bleibt, zu seiner Trennung vom Bleioxyd. Zur Trennung von Wismuth, Blei, Kupfer und Cadmium soll man die verdampfte salpeters. Lösung so lange auf dem Wasserbade lassen, bis alles salpeters. Kupferoxyd in blaugrünes, unlösliches basisches Salz übergegangen ist, und dann den erkalteten Rückstand mit der Lösung von salpeters. Ammoniak behandeln. Im Filtrat sei das Blei mittelst Schwefelsäure, das Cadmium mittelst kohlens. Kali auszufällen. Wismuth und Kupfer seien in salpeters. Lösung mit kohlens. Ammoniak oder Cyankalium zu trennen. — Auch in qualitativer Beziehung sucht Löwe die Unlöslichkeit des basisch-salpeters. Wismuthoxyds in salpeters. Ammoniak zu verwerthen, so namentlich bei der Trennung von Quecksilber-, Blei-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumoxyd. Bezüglich der Einzelnheiten verweisen wir auf die Abhandlung.

C. W. Hempel (1) beschreibt nachstehendes volumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers. Man vermischt die salpetersalzs. Lösung des Quecksilbers mit überschüssigem Eisenvitriol und freiem Alkali, löst nach dem Umschütteln das Oxyd des Eisens durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, und schüttelt das gebildete und ausgewaschene Quecksilberchlorür mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und übermangans. Kali. Hierauf wird das unzersetzt gebliebene übermangans. Kali durch einen Ueberschufs von Oxalsäure weggenommen und dieser Ueberschufs mit Chamäleonlösung austitrirt. Man addirt nun die verbrauchten CC. Chamäleonlösung, reducirt sie auf Oxalsäurelösung, zieht die angewandten CC. Oxalsäurelösung davon ab und bringt für jedes Aeq. Oxalsäure 2 Aeq. Quecksilber in Rechnung. Quecksilber.

Zur Bestimmung von Quecksilber, welches einem fetten Körper beigemengt ist, empfiehlt E. Nicklès (2), das Ge-

(1) Ann. Ch. Pharm. CVII, 98; J. pr. Chem. LXXV, 382. — (2) J. pharm. [3] XXXIII, 321; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 456.

menge mit so viel Schwefelkohlenstoff zu schütteln, als zur völligen Auflösung des Fettes erforderlich ist, alsdann eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium zuzufügen. Nach einigen Minuten bilden sich zwei Schichten, von welchen die untere wässerige das feinzertheilte metallische Quecksilber (so wie andere fremde Materien), die obere das Fett, in Schwefelkohlenstoff gelöst, enthält. Man giefst letztere ab und fügt der Salzlösung eine bekannte (das 6- bis 8fache Gewicht des Quecksilbers betragende) Menge eines leicht flüssigen Metallgemisches zu, welches sich mit dem Quecksilber beim Erhitzen zu einer leicht wägbaren Masse vereinigt.

Silber. Deleuil (1) hat in Frankreich ein Patent auf eine Vorrichtung genommen, mit deren Hülfe man bei Silberproben auf nassem Wege die Normal-Kochsalzlösung rasch wägen kann, statt sie zu messen. Er bewirkt diefs mittelst einer graduirten, an einer Wage ins Gleichgewicht gesetzten und unten mit einem Hahne versehenen Pipette.

G. J. Mulder (2) macht auf einige Eigenschaften des Chlorsilbers aufmerksam, welche bei der Silberprobirmethode zu beachten sind. 1 Th. Silber ist nach seinen Versuchen in der Form von Chlorsilber in 2,000,000 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr unterscheidbar, wohl aber in 1,000,000 Th. Wasser. In einer Flüssigkeit, welche auf 200,000 Th. Wasser 0,79 Th. salpeters. Natron enthält, ist 1 Th. Silber als Chlorsilber bei gewöhnlicher Temperatur noch deutlich zu erkennen, bei 75° löst es sich aber und wird beim Erkalten wieder sichtbar. Enthält die Flüssigkeit auf dieselbe Menge Silber und Wasser 1574 Th. salpeters. Natron, so bleibt das Chlorsilber

(1) Dingl. pol. J. CXLVIII, 111; Arch. Pharm. [2] XCVI, 285. — (2) Scheikund. Verhandel. en Onderzoek., II. deel, 2. stuk, Onderz. 105. Auch in der deutschen Uebersetzung der im Jahresber. f. 1857, 589 erwähnten Schrift : die Silberprobir-Methode von G. J. Mulder, Leipzig 1859, S. 62.

nach dem Erkalten vollständig in Lösung. Hieraus folgt, dafs die Menge des vorhandenen salpeters. Natrons bei einer gewöhnlichen Silberprobe von Einflufs ist auf die Empfindlichkeit derselben. Nach Mulder's weiteren Ermittelungen bleiben bei einer Silberprobe in 100 CC. Flüssigkeit (welche 0,787 Grm. salpeters. Natron enthält) bei 5° 0,86, bei 15 bis 17° 1,33 und bei 45 bis 55° 3,99 Milligrm. Chlorsilber in Lösung, d. h. der Niederschlag entsteht erst bei 5° mit 13, bei 15 bis 17° mit 20, bei 45 bis 55 mit 60 Tropfen der Zehntel-Kochsalz und -Silberlösung, von welchen jeder $^1/_{20}$ Milligrm. Silber entspricht. Durch Vermehrung der Menge des salpeters. Natrons wird zwar die Löslichkeit des Chlorsilbers erhöht, aber nicht in demselben Grade, als diefs bei einem kleineren Gehalt an salpeters. Natron durch Temperaturerhöhung geschieht. — Ausgewaschenes weifses Chlorsilber wird bei längerem (24stündigem) Contact mit reinem Wasser im Dunkeln bei 20 bis 22° und noch mehr bei 75° grau und in der Art zersetzt, dafs sich in der Flüssigkeit eine das Silber überwiegende Chlormenge (wahrscheinlich als Chlorwasserstoffsäure, welche ihrerseits lösend auf Chlorsilber einwirkt) vorfindet. Mulder läfst es unentschieden, ob das Chlorsilber durch Wärme bei Gegenwart von Wasser eine ähnliche Zersetzung wie durch Licht erleide (1). In Salzsäure ist das Chlorsilber etwas schwieriger löslich als in salpeters. Natron, bei derselben Wassermenge; es bleibt also bei Anwendung von Salzsäure statt Kochsalz zur Sil- Silber.

(1) Mulder bestätigt Wittstein's Angabe, dafs sich in dem unter Einwirkung des Lichts violett gefärbten Chlorsilber Silberchlorür, Ag_2Cl, vorfinde, welches durch Ammoniak zu Chlorsilber und Metall zerfalle. Die bei der Bildung des Silberchlorürs frei gewordene Chlormenge betrug bei einem Versuch auf 1,88 Grm. Chlorsilber 2,06 Milligrm. ($^1/_{80}$ des ganzen Chlorgehalts), also noch durch die Wage nachweisbar. Durch Chlorwasser wird violettes Chlorsilber sogleich weifs; das bei der Bildung von etwas Silberchlorür freigewordene Chlor ist ein Hindernifs für den weiteren Chlorverlust des Chlorsilbers, also für seine völlige Umwandlung in Chlorür.

berprobe etwas weniger (um $^1/_7$) Chlorsilber in Lösung. In 100,000 Th. Wasser, welche Salpetersäure und eine dem Silber äquivalente Menge Salzsäure enthalten, lösen sich bei 25° 1,596 Th. Chlorsilber. In einer solchen Lösung wird sowohl durch salpeters. Silber, als durch Salzsäure ein Niederschlag von Chlorsilber hervorgebracht. Erhitzt man Chlorsilber mit sehr verdünnter Schwefelsäure im Dunkeln, so erhält man ein salzsäurehaltiges Destillat. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Chlorsilber in concentrirter Salpetersäure (von 1,3 spec. Gew.) nicht löslicher, als in verdünnterer Säure, beim Kochen damit wird es aber unter Chlorentwickelung zersetzt (1).

Blausäure. A. Ferrein (2) findet, dafs die volumetrische Bestimmungsmethode der Blausäure mittelst schwefels. Kupferoxyd, welche von C. Mohr (3) angegeben ist, von Ferrein aber an Buignet zugeschrieben wird, so genaue Resultate gebe, wie die mittelst salpeters. Silberoxyd. Ferrein kennt, wie es scheint, die von Liebig (4) ermittelte Thatsache nicht, dafs sich hierbei nicht Kupfercyanid (wie die Methode voraussetzt), sondern Kupfercyanür bildet, wie Hilkenkamp (5) gezeigt hat, als $2Cu_2Cy, CuCy, 2NH_3 + 2HO$.

Ferridcyankalium. C. Mohr (6) hat, im Anschlufs an seine S. 99 besprochenen Versuche, hervorgehoben, dafs man bei dem von Lenfsen (7) angegebenen Verfahren der Ferridcyanbe-

(1) Aus diesem Verhalten des Chlorsilbers erklärt sich die Schwierigkeit, durch einmalige Destillation von roher Salpetersäure mit salpeters. Silberoxyd völlig chlorfreie Säure zu gewinnen. Mulder empfiehlt hierzu, die rohe Säure mit salpeters. Silberoxyd auszufällen und die klar abgegossene Flüssigkeit mit einem grofsen Ueberschufs von salpeters. Silberoxyd zu destilliren, wodurch auch der Chlorgehalt des in Lösung befindlichen Chlorsilbers zurückgehalten werde. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 388. — (3) Jahresber. f. 1855, 817. — (4) Jahresber. f. 1855, 818. — (5) Jahresber. f. 1856, 413. — (6) Ann. Ch. Pharm. CV, 62; J. pr. Chem. LXXIII, 188; Chem. Centr. 1858, 301. — (7) Jahresber. f. 1854, 742.

stimmung nicht vor dem Salzsäurezusatz verdünnen darf. Ein genaueres Verfahren, das Ferridcyankalium in rothem Blutlaugensalz zu bestimmen, gründet Mohr darauf, dafs Ferrocyanzink durch freies Jod nicht angegriffen wird und dafs Ferridcyanzink in Salzsäure etwas löslich ist und sich mit Jodkalium vollständig zu Ferrocyanzink und Jod umsetzt. Man setzt zu der verdünnten Lösung des rothen Blutlaugensalzes Jodkalium und Salzsäure bis zum Vorwalten der letzteren, dann einen Ueberschufs von eisenfreier Zinkvitriollösung, stumpft alsdann mit einer kalt gesättigten Lösung von zweifach-kohlens. Natron ab, so dafs dieses in mäfsigem Ueberschufs vorhanden ist, läfst ein gemessenes überschüssiges Volum der Lösung von unterschwefligs. Natron zufliefsen und findet den Ueberschufs an letzterem, nach Zusatz von Stärkekleister, mittelst titrirter Jodlösung. Nach dem Zusatz des unterschwefligs. Salzes ist rein weifses Ferrocyanzink ausgeschieden; die Endreaction läfst sich scharf erkennen. Man darf nicht ohne Weiteres der Ferridcyankaliumlösung nach Zugabe des Jodkaliums die Zinklösung zusetzen; eine vollständige Zersetzung des Ferridcyans wird durch das Ansäuern mit Salzsäure, die dann wieder neutralisirt wird, erreicht. Die von Mohr mitgetheilten Beleganalysen sprechen für die Genauigkeit dieses Verfahrens. Ferridcyankalium.

Gerbsäure, Gallussäure und Pyrogallussäure werden nach E. Monier (1) durch übermangans. Kali leicht oxydirt, in concentrirter Lösung so lebhaft, dafs Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht. Aus Gallussäure und Pyrogallussäure entsteht, nach Monier's Ansicht, nur Kohlensäure und Wasser, aus Gerbsäure aufser diesen noch ein Körper von unbestimmter Natur. Durch 1 Milligrm. Gerbsäure, in 1 Liter Wasser gelöst, wird das übermangans. Kali Gerbsäure.

(1) Compt. rend. XLVI, 577; Dingl. pol. J. CXLVIII, 209.

Gerbsäure. noch mit Leichtigkeit entfärbt. Monier bedient sich deshalb dieser Reaction zur volumetrischen Bestimmung der Gerbsäure. Als Normalflüssigkeit wendet er eine Lösung von 1 Th. Gerbsäure (bei 110° getrocknet) in 100 Th. Wasser an. Zur Bestimmung der Gerbsäure in Eichenrinde erschöpft man 10 Grm. der Rinde mit kochendem Wasser, welches mit Salzsäure schwach angesäuert ist, und verdünnt den Auszug auf $^1/_2$ Liter. Von der klaren Flüssigkeit verdünnt man nun 50 CC. und gleichzeitig von der Normalgerbsäurelösung 10 CC. auf je 500 CC., säuert beide Lösungen mit etwas Schwefelsäure an und ermittelt nun für beide das Volum der Lösung des übermangans. Kalis, welches bis zum Eintreten der gleich intensiven Röthung erforderlich ist. In der Eichenrinde fand Monier nach diesem Verfahren 5,91 pC. Gerbsäure, im schwarzen Thee 9,4 bis 9,8 pC., im grünen Thee 15,1 bis 16,2 pC. — Zur Bestimmung von Gallussäure und Pyrogallussäure soll man in gleicher Weise verfahren, mit Anwendung von Normallösungen, welche 1 pC. der krystallisirten Säuren enthalten. Zur gleichzeitigen Bestimmung von Gerbsäure und Gallussäure in einer und derselben Flüssigkeit ermittelt Monier für ein bekanntes Volum der Lösung beider das zur Oxydation erforderliche übermangans. Kali. Aus einer zweiten Portion der Lösung soll durch Albumin die Gerbsäure gefällt und nach dem Coaguliren des Albuminüberschusses in der Wärme in der nun von Neuem filtrirten Flüssigkeit die Gallussäure bestimmt werden. — Monier giebt weiter an, dafs Citronsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Essigsäure, Zucker, Gummi, Dextrin, Fette, Theïn, Caffeïn, Chinin, Harnstoff in verdünnter, $^1/_2$ bis 1 pC. davon enthaltender Lösung nicht auf übermangans. Kali einwirkten; in concentrirterer Lösung findet eine langsame Einwirkung statt; ihr Einflufs bei der Titrirung von Flüssigkeiten, welche nur 1 bis 2 Tausendtel Substanz enthalten, ist defshalb nach Monier nicht bemerkbar. Vergl. S. 585.

Prüfung der Chinarinden.

F. Grahe (1) schlägt vor, zur Erkennung ächter Chinarinden etwa 10 Gran derselben in einer Proberöhre zu erhitzen, wo sich ein characteristischer rother Dampf entwickelt, welcher sich zu einem ölartigen, prachtvoll carminrothen Liquidum verdichtet. Chinarinden, welchen man mittelst Säuren den Gehalt an organischen Basen entzogen hat, oder unächte Chinarinden liefern den rothen Dampf nicht.

Kleist (2) beschreibt ein Verfahren zur Ermittelung des Chiningehalts einer Chinarinde. Es besteht im Wesentlichen in der Erschöpfung der gepulverten Rinde mit salzsäurehaltigem Wasser, Fällung des Auszugs mit Natronlauge, Wiederauflösung des Niederschlags in Salzsäure und nochmaliger Fällung des Filtrats mit Natron, und Behandeln des Niederschlags mit Chloroform, welches nach dem Verdunsten die Base zurückläfst.

Cinchonin.

Nach der Angabe von J. W. Bill (3) lassen sich Chinin und Cinchonin an dem Verhalten ihrer löslichen Salze gegen Ferrocyankalium unterscheiden. Eine Chininlösung giebt mit Ferrocyankalium einen gelblich-weifsen Niederschlag, welcher sich in der Hitze und auch leicht in überschüssigem Ferrocyankalium löst, ohne sich wieder abzuscheiden. Der in einer selbst sehr verdünnten Cinchoninlösung entstehende Niederschlag ist unlöslich in überschüssigem Ferrocyankalium, löst sich aber beim gelinden Erwärmen und fällt beim Erkalten wieder in goldgelben Krystallen heraus, welche unter dem Mikroscop als flache, keilförmige Blättchen erscheinen. — Bill scheint keine Kenntnifs davon zu haben, dafs Ch. Dollfus diese Verbindungen schon 1848 untersucht hat (4).

(1) Chem. Centr. 1858, 97; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 594; Dingl. pol. J. CL, 120. — (2) Aus dem Arch. d. deutsch. Medic.-Gesetzgebung, 1857, Nr. 18 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 594. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVI, 108; Pharm. J. Trans. XVIII, 227; Chem. Gaz. 1858, 335; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 119; J. pr. Chem. LXXV, 484. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 616.

Chinin.

Glénard und Guillermond (1) theilen ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Chinins in Chinarinden mit, welches darin besteht, dafs die feingepulverte und mit dem gleichen Gewicht Kalkhydrat innig gemengte Rinde (10 Grm.) mittelst einer bestimmten Menge wasser- und alkoholfreien Aethers (100 CC.) in einem wohlverschlossenen Gefäfse extrahirt wird. Ein Theil der ätherischen Lösung (10 CC.) wird mit einem bekannten und überschüssigen Volum titrirter Schwefelsäure geschüttelt und dann die noch ungesättigte Säure volumetrisch ermittelt, woraus sich die den Rest der Säure sättigende Chininmenge ergiebt. Statt der Lackmustinctur wenden Glenard und Guillermond eine ätherische Auflösung des Campecheholz-Farbestoffs zur Erkennung des Sättigungspunktes der Säure an.

Prüfung der Milch.

E. Monier (2) beschreibt ein Verfahren zur volumetrischen Ermittelung des Caseïn- und Albumingehalts der Milch, mittelst einer vorher mit Caseïn und mit Albumin titrirten Lösung von übermangans. Kali. Bezüglich des Näheren verweisen wir auf die Abhandlung.

Zur Bestimmung des Wassergehalts der Milch dampft Brunner (3) eine gewogene Menge (5 bis 6 Grm.) in einem Schälchen mit etwa 30 Grm. gröblichem Quarzpulver unter Umrühren im Wasserbade ein, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Normale Milch enthält nach ihm 89,5 bis 90 pC. Wasser.

Auch J. Michaelson (4) hat ein Verfahren zur Milchprüfung, namentlich zur Ermittelung ihres Gehalts an Wasser und Butterfett (und damit auch der übrigen festen Bestandtheile) angegeben. Die Bestimmung des Wassers geschieht genau auf dem oben von Brunner an-

(1) Compt. rend. XLVII, 881; Instit. 1858, 391. — (2) Compt. rend. XLVI, 236; J. pr. Chem. LXXIII, 478; Dingl. pol. J. CXLVII, 452 f.; Chem. Gaz. 1858, 140. — (3) Dingl. pol. J. CXLVIII, 374. — (4) Dingl. pol. J. CXLIX, 59.

gegebenen Wege, durch Eintrocknen der Milch mit Quarzsand. Zur Ausziehung des Butterfetts wird der mit Sand gemischte Milchrückstand in einer Röhre mit warmem Aether behandelt und das Fett nach der Verdunstung des Aethers gewogen. Will man in derselben Weise den Wasser- und Fettgehalt von Rahm bestimmen, so verdoppelt man die Menge des Sandes. Prüfung der Milch.

Bezüglich der von Poggiale (1) befolgten Methode zur Bestimmung des Milchzuckers in der Milch bemerkt Boudet (2), dafs nach seiner und Boussingault's Erfahrung sich die vollständige Fällung des Kupferoxyduls eben so gut mit der ganzen Milch beobachten lasse, als mit den Molken; nur sei die Milch, wie die Kupferauflösung, vorher mit 3 Vol. Wasser zu verdünnen. Poggiale (3) sucht dagegen darzuthun, dafs sein ursprüngliches Verfahren Vorzüge besitze.

Nach E. Mulder (4) läfst sich die Eigenschaft des Trauben- und Fruchtzuckers, Indigblau in alkalischer Lösung zu entfärben, als empfindliches Entdeckungsmittel der genannten Zuckerarten benutzen. In Betreff der Einzelnheiten des Verfahrens verweisen wir auf die Abhandlung. Zucker.

Nach J. Löwenthal (5) läfst sich ein Gemisch von weins. und kohlens. Natron mit Eisenchlorid (bereitet durch Auflösen von 60 Grm. Weinsäure und 240 Grm. krystallisirten kohlens. Natrons in 500 CC. Wasser, Zusatz von 5 bis 6 Grm. krystallisirten Eisenchlorids, Aufkochen und Filtriren) als ein empfindliches Reagens auf Traubenzucker benutzen. Diese Flüssigkeit bleibt beim Erhitzen für sich hellgelb, mit einer Spur Traubenzucker färbt sie sich aber beim Sieden dunkeler, unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlags.

(1) Jahresber. f. 1849, 605. — (2) J. pharm. [3] XXXIII, 416. — (3) J. pharm. [3] XXXIV, 130. — (4) Scheik. Verhandel. en Onderzoek., II. deel, 1. stuk, Onderzoek. 82; Arch. Pharm. [2] XCV, 268. — (5) J. pr. Chem. LXXIII, 71; Chem. Centr. 1858, 320; Dingl. pol. J. CXLVIII, 456.

Zucker.

Poiseuille (1) beschreibt einen Apparat, mit Hülfe dessen er in Abkochungen thierischer Substanzen, unter Anwendung kleiner Volumina, aus dem nach Zusatz von Hefe sich entwickelnden Kohlensäurevolum die Menge des Zuckers (Glycose) bestimmen will. In einer späteren Notiz (2) ergänzt er seine Angaben dahin, dafs die Flüssigkeit, welche zu obigem Zweck mit Hefe der Gährung unterworfen werden soll, vorher bei der Temperatur, bei welcher der Versuch stattfinde, mit Kohlensäure gesättigt werden müsse, und dafs die vorher mit etwas Weinsäure angesäuerte Flüssigkeit nicht eher in den Apparat gebracht werden dürfe, bis man sich überzeugt habe, dafs sich daraus keine Kohlensäure (aus etwa vorhandenen kohlens. Salzen) entwickele.

H. Fehling (3) bespricht die bisher üblichen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Zuckers bezüglich ihrer Genauigkeit. Er findet, dafs die volumetrische Probe mittelst einer alkalischen Lösung von weins. Kupferoxyd-Alkali die sichersten Resultate gebe, insbesondere zur Bestimmung von Krümelzucker (aus Harn oder Honig dargestellt) und unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln. Fremde, ähnlich wie Zucker wirkende Körper lassen sich meistens durch Ausfällen mit Bleiessig entfernen. Da der Bleiniederschlag nach dem Trocknen ein sehr geringes Volum einnimmt, so wird die Zuckerflüssigkeit mit Wasser und Bleiessig auf das bestimmte Volum verdünnt, nach dem Absetzen ein Theil der obenstehenden Flüssigkeit schnell filtrirt und dann verwendet. Zur Bereitung der Kupferlösung, deren Beschaffenheit eine weitere wesentliche Bedingung ist, empfiehlt Fehling das leicht rein zu erhaltende Seignettesalz. In gut verschlossenen,

(1) Compt. rend. XLVII, 906. — (2) Compt. rend. XLVII, 1058. — (3) Ann. Ch. Pharm. CVI, 75; J. pr. Chem. LXXIV, 371; Dingl. pol. J. CXLVIII, 454; Chem. Centr. 1858, 527; Chem. Gaz. 1858, 297.

Zucker.

ganz gefüllten Gefäfsen hält sich die Kupferlösung Jahrelang unverändert. Wird ein Theil des Alkali's durch Anziehen von Kohlensäure in schlecht verschlossenen Gefäfsen, oder durch Zusatz irgend einer anderen Säure gesättigt, so scheidet die Lösung beim Kochen für sich schon Kupferoxydul ab. Versetzt man die veränderte Lösung vor dem Kochen mit verdünnter Alkalilauge, statt mit Wasser, so trübt sie sich beim Kochen für sich nicht mehr. Bei der Probe selbst erhält man die Kupferlösung am besten in schwachem Sieden und setzt die auf Zucker zu prüfende Flüssigkeit so langsam zu, dafs das Sieden kaum unterbrochen wird. Mit 15 bis 20 pC. Traubenzucker enthaltenden Lösungen erhält man so um nicht mehr als 0,1 pC. differirende Resultate. Am genauesten fällt die Bestimmung des Krümelzuckers aus; Rohrzucker mufs zuerst durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in Fruchtzucker übergeführt werden; es ist indessen schwierig, die vollständige Umwandlung zu erkennen. Auch zur Bestimmung des Milchzuckers hält es Fehling für erforderlich, denselben durch Kochen mit etwas Schwefelsäure in Glycose zu verwandeln, da nach seinen Erfahrungen der Milchzucker eine, wie es scheint, von der Dauer des Kochens abhängige Menge von Kupferoxyd (7 bis 8 Aeq.) reducirt. — Werther (1) hebt bezüglich dieser volumetrischen Zuckerprobe hervor, dafs, wenn auch — was noch nicht erwiesen sei — die bisher als Krümel- oder Stärkezucker, Harnzucker und Traubenzucker benannten Zuckerarten sich gegen die Kupferlösung gleich verhielten und ein gleiches Reductionsäquivalent besäfsen, doch in den Fällen, wo durch Behandlung mit Säuren aus einer Zuckerart neben Stärkezucker eine andere Zuckerart von unbekanntem Reductionsäquivalent entstehe, die Titrirmethode keine sicheren Resultate geben könne. So werde der Milchzucker nach

(1) J. pr. Chem. LXXIV, 373.

den Versuchen von Pasteur (1) nicht zu Glycose, sondern zu Lactose und einer anderen Zuckerart, deren Reductionsäquivalent möglicherweise dem des Krümelzuckers gleich sein könne, in welchem Falle allein die Titrirmethode ein stets sicheres Ergebnifs liefern könne. Sofern nur das Reductionsäquivalent des aus Honig oder Harn erhaltenen Krümelzuckers festgestellt sei, so solle auch nur dieser zur Feststellung des Gehaltes der normalen Kupferlösung verwendet werden. Die Bestimmung des Krümelzuckers im Traubensaft (im umgewandelten Rohr- und im Rohzucker) mittelst Kupferlösung könne nicht genau ausfallen, da der Saft neben dem gesuchten Zucker wechselnde Mengen Fruchtzucker enthalte, und ebenso sei auch der Zuckergehalt des Harns, nach der Abscheidung der Harnsäure mittelst Bleiessig, dadurch nicht genauer bestimmbar, sofern — wie sich Werther überzeugt habe — in der Essigsäure eine das Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Substanz in die Flüssigkeit gebracht werde.

Harnstoff. Leconte (2) beschreibt ein Verfahren (3) zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn aus dem Volum an Stickgas, welches sich bei Einwirkung von unterchlorigs. Natron nach der Gleichung $C_2N_2H_4O_2 + 3\,(NaO, ClO) = 3\,NaCl + 2\,CO_2 + 4\,HO + N_2$ entwickelt. Bezüglich des Apparates und der Ausführung des Versuches verweisen wir auf die Abhandlung. Durch Zersetzung von 0,100 Grm. Harnstoff mit unterchlorigs. Natron erhielt Leconte nur 34 CC. Stickgas (statt 37 CC.), wefshalb er diese Zahl bei der Berechnung zu Grunde legt.

Hippursäure. Zur Nachweisung und Bestimmung der Hippursäure im Harn befolgt A. Weismann (4) nachstehendes Verfahren. Es werden je nach dem muthmafslich gröfseren

(1) Jahresber. f. 1856, 645. — (2) Compt. rend. XLVII, 237; J. pr. Chem. LXXVI, 353 (an beiden Orten steht irrig 6 (NaO, ClO) und 6 NaCl); Chem. Gaz. 1858, 432 (hier steht eine ganz unrichtige Formel). — (3) Dasselbe Verfahren war schon von E. W. Davy angegeben (vgl. Jahresber. f. 1854, 752). — (4) In der S. 572 angef. Abhandlung.

oder geringeren Gehalt des Harns an Hippursäure 10 bis 20 CC. (von Kaninchen- und Menschenharn 20, von Kuh- und Pferdeharn 10 CC.) in der Siedehitze rasch fast zur Trockne verdampft, dem erkalteten Rückstand 5 bis 10 Tropfen concentrirte Salzsäure zugefügt und derselbe dann mit 6 bis 10 Vol. Aether anhaltend geschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Aethers auf einem Uhrglas zurückbleibenden Krystalle werden bei 100° getrocknet und gewogen. Da hierbei die im Aether gelöst gewesenen färbenden und harzigen Bestandtheile mit gewogen werden, so giebt diefs Verfahren nur dann genügende Resultate, wenn der Harn nicht zu arm an Hippursäure ist. Eine unter 0,05 Grm. betragende Quantität ist nicht mehr mit Sicherheit zu bestimmen.

Städeler (1) empfiehlt zur Nachweisung und Abscheidung von Harnsäure folgendes Verfahren, welches sich darauf gründet, dafs ihre Lösungen nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig und zwar vollständig gefällt werden. Organe oder auch ganze Thiere, z. B. Insecten, zerreibt man mit Glaspulver, setzt das 2- bis 3fache Vol. Weingeist zu, prefst nach 12 bis 18 Stunden die Flüssigkeit ab und filtrirt. Der gesammte Rückstand, welcher alle Harnsäure enthält, wird in Wasser gleichmäfsig vertheilt, eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt und die abgeprefste Flüssigkeit zuerst mit Bleizucker versetzt. Man filtrirt sogleich den entstandenen Niederschlag ab und vermischt das Filtrat mit Bleiessig, wo sich nach 24 Stunden alle Harnsäure als harns. Bleioxyd abscheidet. Letzteres wird in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und filtrirt. Das Filtrat liefert durch Verdampfen die Harnsäure in farblosen oder schwach bräunlichen Krystallen, mitunter in fast regelmäfsigen, dem Cystin ähnlichen sechsseitigen Tafeln. War

Harnsäure.

(1) J. pr. Chem. LXXIII, 51; Chem. Centr. 1858, 376.

Harnsäure. die auf Harnsäure zu prüfende Flüssigkeit (wie z. B. seröse Exsudate) reich an Chlormetallen, so schwärzt sich der Verdampfungsrückstand durch die Wirkung der Salzsäure. Man löst dann den trockenen Rückstand nochmals in siedendem Wasser, fällt mit Bleizucker und verdampft das mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat.

H. Schiff (1) benutzt das Verhalten der Harnsäure gegen kohlens. Silberoxyd bei Gegenwart von Alkali zur Nachweisung derselben. 0,005 Grm. Harnsäure bringen mit 10 bis 15 CC. einer dünnen Suspension von kohlens. Silberoxyd (durch Vermischen einer Lösung von salpeters. Silberoxyd mit überschüssigem reinem kohlens. Natron erhalten) sogleich eine schwarze Färbung durch Reduction des Silbers hervor. Ein Tropfen einer warm bereiteten wässerigen Harnsäurelösung giebt mit 1 CC. der Suspension fast sogleich eine graue Färbung. Chlormetalle und phosphors. Salze beeinträchtigen die Empfindlichkeit der Reaction, sofern die entsprechenden Silberverbindungen nicht so leicht als das kohlens. Salz reducirbar sind. Bei Prüfung von thierischen Flüssigkeiten auf Harnsäure fügt man defshalb einen kleinen Ueberschufs von salpeters. Silberoxyd und dann erst, nach dem Filtriren, einige Tropfen einer Lösung von kohlens. Natron zu, wo sogleich Reduction eintritt. Den höchsten Grad der Empfindlichkeit zeigt die Reaction, wenn man die Harnsäure aus ihrer, wenn nöthig verdampften Lösung durch eine stärkere Säure ausfällt, die erhaltenen, wenn auch nur Spuren ausmachenden, Krystalle in einem Tropfen kohlens. Alkali auflöst und mit dieser Lösung ein weifses Filtrirpapier benetzt, auf welchem man vorher einen Tropfen Silberlösung sich hat ausbreiten lassen. Enthält die Flüssigkeit $^1/_{1000}$ Harnsäure, so entsteht in dieser Weise sogleich und ohne Erwärmung ein dunkelbrauner Fleck; selbst mit einem Tropfen einer kalten wässerigen

(1) Ann. Ch. Pharm. CIX, 65; J. pr. Chem. LXXVI, 500.

($^1/_{20000}$ enthaltenden) Lösung von Harnsäure bildet sich noch ein gelber Fleck. Alkalische Lösungen von Gallenbestandtheilen, Albuminaten, Hippursäure, Harnstoff, Benzoësäure, Leucin und Oxalsäure bewirken die momentane Reduction nicht. Nur Gerbsäure verhält sich ähnlich und in Folge der Bildung von Schwefelsilber auch Schwefelwasserstoff. Letzterer ist durch Erwärmen leicht zu entfernen; die Gerbsäure unterscheidet sich von der Harnsäure leicht durch ihr Verhalten zu Eisenchlorid. In der Wärme bewirkt indessen besonders leicht auch der Traubenzucker eine Reduction des kohlens. Silberoxyds in alkalischer Flüssigkeit. Harnsäure.

Babo u. G. Meissner (1) gründen auf das schon von Berlin (2) u. A. beobachtete Verhalten der Harnsäure gegen alkalische Kupferoxydlösung eine volumetrische Bestimmungsmethode derselben. Vermischt man eine wässerige Lösung von harns. Kali (1 pC. Harnsäure oder mehr enthaltend) kalt mit alkalischer Kupferoxydlösung, so bildet sich in der Regel sogleich, stets aber beim Erwärmen ein weifser feinpulveriger Niederschlag von harns. Kupferoxydul; die Flüssigkeit entfärbt sich, wenn kein Ueberschufs des Kupfersalzes vorhanden ist. War letzteres überschüssig, so findet beim Kochen der Flüssigkeit eine Ausscheidung von Kupferoxydul statt, welches flockig und durch beigemengtes harns. Salz mifsfarbig ist. Enthält die Lösung nur 1 bis 5 pro Mille Harnsäure, so scheidet sich nur Kupferoxydul aus und alle Harnsäure wird zersetzt; die alkalische Kupferoxydlösung mufs vor dem Zusatz der Harnsäurelösung zum Sieden erhitzt sein, namentlich wenn letztere mehr als $1^1/_2$ pro Mille Harnsäure enthält. Das zur Oxydation einer bestimmten Menge Harnsäure erforderliche Gewicht Kupferoxyd ermitteln Babo und Meissner

(1) Aus d. Zeitschr. f. rat. Medic. [3] II, 321 in J. pr. Chem. LXXIV, 120; Schmidt's Jahrb. der ges. Med. XCIX, 147. — (2) Jahresber. f. 1857, 362.

Harnsäure. indirect, durch volumetrische Bestimmung des überschüssig gebliebenen Kupferoxyds. In ein bestimmtes Volum der siedenden Kupferoxydlösung werden gemessene Volumina der Harnsäurelösung eingetragen, so dafs erstere in mäfsigem Ueberschufs bleibt. Nach dem Abkühlen auf 50° fügt man auf je 1 CC. der Kupferlösung 1 CC. Jodkaliumlösung (10 pC. enthaltend), dann Salzsäure hinzu und titrirt das ausgeschiedene Jod mittelst einer auf die Kupferlösung abgestimmten Zinnchlorürlösung. Babo und Meissner finden, dafs auf 1 Aeq. Harnsäure 1 Aeq. Kupferoxydul gebildet werde; 1 Th. Kupferoxyd entspreche hiernach 1,89 Th. Harnsäure (1). Sie beobachteten ferner, dafs die Harnsäurelösung schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden und beim Kochen sogleich sich in der Art zersetze, dafs die Kupferlösung immer weniger Harnsäure anzeige, je länger die Harnsäurelösung gestanden hatte. Ein Gehalt des Harns an Kreatin oder Kreatinin hat den Einflufs, dafs Kupferoxydul in Lösung bleibt, und zwar bleibt alles Oxydul aufgelöst, wenn eben so viel Kreatin als Harnsäure zugegen ist. Eben so wirken auch die aus der Harnsäure entstehenden Producte lösend auf das Kupferoxydul ein. Bei einem Gehalt des Harns an Zucker kann weder dieser, noch die Harnsäure mittelst der Kupferlösung bestimmt werden.

H. Schiff (2) hat ebenfalls beobachtet, dafs Auflösungen von Harnsäure, welche mehr als 2 pro Mille enthalten, bei volumetrischer Bestimmung mittelst alkalischer Kupferlösung wechselnde Mengen der letzteren reduciren; und E. Brücke (3) theilt in einer Beurtheilung der verschiedenen, zur Prüfung des Harns auf Zucker vorgeschlagenen

(1) Die hierbei entstehenden Oxydationsproducte der Harnsäure sind Allantoïn, Harnstoff, Oxalsäure und ein in Nadeln krystallisirbarer, nicht näher untersuchter Körper. — (2) In der S. 638 angeführten Abhandl. — (3) Aus der Zeitschr. der k. k. Gesellsch. der Aerzte in Wien, 1858, Nr. 38, 589 im Chem. Centr. 1858, 705.

Methoden mit, dafs in seinen Versuchen bei vollständiger Oxydation der Harnsäure Resultate erhalten wurden, welche dafür sprechen, dafs 1 Aeq. Harnsäure 4 Aeq. Kupferoxyd reducire. Brücke beschreibt das von ihm modificirte Verfahren zur Bestimmung des Zuckers im Harn mittelst Kupferlösung, und findet, dafs die vorherige Abscheidung der Harnsäure mittelst Salzsäure zweckmäfsiger sei, als die mittelst Bleiessig, welcher stets einen Theil des Harnzuckers mit niederschlage. Der mit Salzsäure angesäuerte Harn verändere bei 20° binnen 24 Stunden sein Reductionsvermögen auf Kupferlösung in keiner Weise. Harnsäure.

Guthrie (1) beschrieb eine neue Form des Aspirators. — Extractionsapparate haben beschrieben Daubrawa (2) und Arnaudon (3); eines solchen von Schiel angegebenen Apparats ist S. 358 erwähnt. — Die Anwendung von Asbestfiltern empfahl und beschrieb J. Löwe (4), eine Waschflasche Schlagdenhauffen (5). Zur Bestimmung der auf einem Filter gesammelten Niederschläge, speciell sie zu glühen und das Filter zu verbrennen, empfahl C. Brunner d. ä. (6), diese Operation in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, durch welche ein Luftzug geleitet wird, über der Weingeistlampe vorzunehmen; er beschrieb auch eine Abänderung der Fuchs'schen Weingeistlampe. Apparate, mit Anwendung von Leuchtgas als Brennmaterial organische Elementaranalysen auszuführen und überhaupt Röhren glühend zu erhalten, oder Verbesserungen an sol- Apparate.

(1) Phil. Mag. [4] XV, 64. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 36. — (3) Cimento VIII, 260. — (4) Dingl. pol. J. CXLVIII, 444; Chem. Centr. 1858, 811. — (5) J. pharm. [3] XXXIII, 171. — (6) Aus d. Mittheil. d. naturforsch. Gesellsch. zu Bern in Dingl. pol. J. CL, 373; Pogg. Ann. CVI, 638; Chem. Centr. 1859, 29.

Apparate. chen gaben an Heintz (1) und G. J. Mulder (2); A. W. Hofmann (3) beschrieb einen solchen Apparat, in welchem das aus dicht zusammengestellten, vielfach durchlöcherten Thonbrennern ausströmende Gas diese in starkes Glühen bringt, so dafs sie, wie glühende Holzkohlen, eine zwischen ihnen liegende Glasröhre erhitzen. Eine den Quetschhahn nicht ersetzende Vorrichtung, Caoutchoucröhren abzuschliefsen (mittelst eines sie umgebenden Rings, in welchen ein conischer Stift eingesteckt wird), hat Luca (4) angegeben.

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XI, 538; Pogg. Ann. CIII, 142; Arch. Pharm. [2] XCVI, 53. — (2) Scheik. Verhandel. en Onderzoek., II. deel, 2. stuk, Onderz. 289. — (3) Ann. Ch. Pharm. CVII, 87; Chem. Soc. Qu. J. XI, 80; Ann. ch. phys. [3] LIV, 5. — (4) Cimento VII, 34; J. pharm. [3] XXXV, 264.

Technische Chemie.

E. Primard (1) liefs sich in England ein Verfahren patentiren, Gold aus goldhaltigem Quarz mittelst Chlor auszuziehen. Welche Amalgamationsverfahren zu Potosi mit den Silbererzen vorgenommen werden, beschrieb L. Lemuhot (2). Weitere Wahrnehmungen darüber, dafs Gold und Silber sich bei dem Schmelzen ihrer Legirungen in erheblicher Menge verflüchtigen (3), hat J. Napier (4) mitgetheilt. Metalle und Legirungen. Gold; Silber.

Von den bezüglich der Eisenfabrikation veröffentlichten Aufsätzen machen wir hier folgende namhaft. Das Bohnerz von Mardorf bei Homberg in Kurhessen und das daraus gewonnene Roheisen untersuchte B. T. Giesecke (5). Die Analysen verschiedener Eisenerze, Roh- und Stabeisen theilte A. Streng (6) mit. Ueber das Verfahren von Chenot (7), aus Erzen, namentlich Eisenerzen, das darin enthaltene Eisen.

(1) Aus Repert. of Patent-Inventions, April 1858, 265 durch d. Polytechn. Centralbl. 1858, 763 in Dingl. pol. J. CXLIX, 77; Chem. Centr. 1858, 496. — (2) Ann. min. [5] XIII, 447. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 258. — (4) Chem. Soc. Qu. J. XI, 168. — (5) Analyse des Bohnerzes von Mardorf und des daraus gewonnenen Roheisens; Dissertation; Göttingen 1858. — (6) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. XII, 1. Auch Analysen von verschiedenen anderen Erzen und Hüttenproducten sind hier mitgetheilt. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1849, 628.

Eisen. Metall in Form einer schwammförmigen Masse zu reduciren, die sofort weiter verarbeitbar sei, hat Callon (1) einen eingehenden Bericht erstattet. Verbesserungen im Feinen des Roheisens, wonach dieses einfach in einem Kupolofen mit einem Schlackenzuschlag niedergeschmolzen und aus diesem in einen Feineisenheerd mit sechs Formen abgestochen werden soll, beschrieben R. Cassels und T. Morton (2). Eine Abänderung in dem Verfahren, aus dem Gufseisen, indem man auf es in geschmolzenem Zustande atmosphärische Luft zur Verbrennung des überschüssigen Kohlenstoffs u. a. einwirken läfst, reineres Eisen oder Stahl darzustellen, liefs sich W. Taylor (3) in England patentiren; Bessemer selbst, der Erfinder dieses Verfahrens (4), hat Verbesserungen daran angegeben (5); F. H. Thomson (6) betrachtet als eine solche, die atmosphärische Luft mit $^1/_{12}$ Vol. Steinkohlengas gemischt auf das geschmolzene Metall einwirken zu lassen. Gruner (7) veröffentlichte kritische Bemerkungen zu Calvert u. Johnson's (8) Untersuchungen über die chemischen Veränderungen, welche das Roheisen bei seiner Umwandlung zu Stabeisen erleidet. Mittheilungen über die gleichzeitige Wirkung von Schwefel und Phosphor auf das Eisen, welche die von Janoyer (9) ausgesprochenen Ansichten unterstützen, machte C. E. Jullien (10). Erlenmeyer (11) untersuchte den Phos-

(1) Aus d. Ingénieur, Februar 1857, 64 in Dingl. pol. J. CXLVII, 429. — (2) Aus d. Practical Mechanic's Journal, December 1857, 235 in Dingl. pol. J. CXLVIII, 409. — (3) Aus d. Revue universelle des mines II, 265 in Dingl. pol. J. CXLVII, 292. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1856, 785 f. — (5) Aus d. London Journ. of Arts, August 1858, durch das Polytechn. Centralbl. 1858, 1551 in Dingl. pol. J. CLI, 276. — (6) Aus d. Revue universelle des mines II, 263 in Dingl. pol. J. CXLVII, 294. — (7) Aus d. Bull. de la Soc. de l'Industrie minérale, 1858, III, 467 in Dingl. pol. J. CLI, 134. — (8) Jahresber. f. 1857, 615. — (9) Jahresber. f. 1854, 774. — (10) Aus d. Bull. de la Soc. de l'Industrie minérale III, 680 in Dingl. pol. J. CLI, 278. — (11) N. Jahrb. Pharm. IX, 97. Zu dem, was S. 190 über Reinsch's Versuche, dafs bei Einwirkung von Salz-

phorgehalt des Weifsblechs und des Schwarzblechs und fand ersteren gröfser (0,05 bis 0,08 pC.) als letzteren (er war in diesem nicht quantitativ bestimmbar). Die Darstellung von wolframhaltigem Stahl liefs sich in England R. Oxland (1) patentiren; diese Benutzung des Wolframs zur Stahlfabrikation rührt von F. Köller (2) her; über die vortrefflichen Eigenschaften solchen Stahls sind mehrfach Mittheilungen gemacht worden (3). Dafs Gufseisen schon durch einen kleinen, gegen 2,5 pC. betragenden Nickelgehalt eine Verminderung seiner Festigkeit, Hämmerbarkeit und Zähigkeit erleidet, wurde bei Versuchen, die hierüber zu Manchester angestellt wurden, gefunden (4).

Kupfer.

Moissenet (5) hat das Verfahren beschrieben, welches in Cornwall zur Prüfung der Kupfererze auf ihren Kupfergehalt (auf trockenem Wege) gebräuchlich ist. Gruner (6) hat Bemerkungen über das Bechi-Haupt'sche Verfahren (7) zum Zugutemachen der Kupfererze veröffentlicht; auch ein Verfahren, das Kupfer auf nassem Wege aus seinen Erzen zu gewinnen, haben Th. Levis und M. Roberts (8) angegeben. Kefsler (9) beschrieb ein Verfah-

säure auf Weifsblech eisenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt werde, berichtet wurde, ist noch nachzutragen, dafs nach Erlenmeyer dieses Wasserstoffgas nur phosphorwasserstoffhaltig ist und die aus der Flamme dieses Gases an kaltem Porcellan sich absetzenden Flecken aus amorphem Phosphor bestehen. — (1) Aus d. Rep. of Patent-Inventions, Juli 1858, durch d. Polytechn. Centralbl. 1858, 1241 in Dingl. pol. J. CL, 282. — (2) Aus d. Technologiste, August 1858, durch das Polytechn. Centralbl. 1858, 1303 in Dingl. pol. J. CL, 315. — (3) Aus d. Verhandl. d. Ver. f. Bef. d. Gewerbfl. in Preufsen 1858, 144 in Dingl. pol. J. CLI, 74; ferner aus d. Mitth. d. nieder-österr. Gewerbever. 1859, 141 in Dingl. pol. J. CLII, 178; Chem. Centr. 1859, 895. — (4) Aus d. Rep. of Patent-Inventions 1858 durch die Mitth. d. nieder-österr. Gewerbever. in Dingl. pol. J. CLI, 75. — (5) Ann. min. [5] XIII, 183. — (6) Aus d. Bull. de la Soc. de l'Industrie minérale III, 291 in Dingl. pol. J. CL, 366; Chem. Centr. 1859, 89. — (7) Jahresber. f. 1856, 777 f.; vgl. Jahresber. f. 1857, 620. — (8) Aus d. Rep. of Patent-Inventions, März 1858, 236 in Dingl. pol. J. CXLVIII, 288. — (9) Aus d. Cosmos, Revue encyclopédique, 1858, XIII, 35 in Dingl. pol. J. CXLIX, 371.

ren, chemisch reines Cementkupfer auf galvanischem Wege darzustellen.

Legirungen.

F. A. Genth (1) hat folgende Analysen (gegossener) chinesischer Münzen mitgetheilt, welche Pöpplein unter seiner Leitung ausführte. Die unter *1*) bis *6*) aufgeführten, als *Tschen* bezeichneten Münzen waren messing- bis bronzegelb; die unter *7*) und *8*) aufgeführten, als *Patéc* bezeichneten, ein Gemenge einer grauen und einer blafs-kupferrothen Legirung. Die Zusammensetzung wurde gefunden :

	Sp. G.	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Co	Ag	Sb	As	Summe
1)	?	63,94	2,29	6,02	26,24	1,35	—	Spur	—	—	—	99,84
2)	?	60,97	0,05	1,56	35,05	2,37	—	Spur	Spur	—	—	100,00
3)	8,497	55,58	0,33	1,03	32,74	2,38	0,54	—	—	3,21	3,44	99,20
4)	?	59,14	2,71	3,40	29,62	4,83	0,17	Spur	Spur	—	—	99,87
5)	8,552	59,98 *)	1,20	3,98	32,11	2,10	0,55	—	0,07	—	Spur	100,00
6)	8,166	60,19	1,81	5,83	31,57	1,34	—	—	—	—	—	100,74
7)	8,517	59,88	7,90	31,42	0,59	0,35	0,18	—	Spur	Spur	Spur	100,32
8)	?	51,20	4,81	42,25	Spur	1,36	Spur	0,23	0,03	—	—	99,88

*) aus der Differenz.

Ferner untersuchte Genth zwei römische Münzen, *I* eine Hadrian's und *II* eine Trajan's, beide geprägt, bronzegelb.

	Sp. G.	Cu	Ag	Sn	Pb	Zn	Fe	As	Sb	Summe
I :	8,778	86,92	0,30	0,72	1,10	10,97	0,18	Spur	Spur	100,19
II :	8,745	88,58	0,21	1,80	2,28	7,56	0,29	—	—	100,72

Nach Bobierre (2) eignen sich unter den aus Kupfer und Zink bestehenden Legirungen am Besten diejenigen zum Schiffsbeschlag, welche 34 pC. Zink enthalten (Cu_2Zn). Die Legirungen mit etwa 40,5 pC. Zink (Cu_3Zn), welche sich heifs auswalzen lassen, werden vom Meerwasser angegriffen, so dafs das Zink allmälig aufgelöst wird und das Kupfer als lockere Masse zurückbleibt.

(1) Journ. of the Franklin Institute [3] XXXVI, 261; Phil. Mag. [4] XVI, 420; Chem. Centr. 1859, 481. — (2) Compt. rend. XLVII, 857; Dingl. pol. J. CL, 414; Rép. chim. appliquée I, 121 (hier auch die Resultate von Bobierre's früheren Untersuchungen über die beste Legirung aus Kupfer und Zinn für den Schiffsbeschlag; vgl. Jahresber. f. 1852, 770, f. 1853, 724, f. 1854, 779).

Legirungen.

Ueber die Darstellung der (von ihm sehr gerühmten, leicht auszuwalzenden und zu gedrückten Arbeiten verwendbaren) Legirungen aus 16 Th. Zinn, 4 Zink, 4 Blei und aus 16 Th. Zinn, 3 Zink, 3 Blei hat J. W. Slater (1) Angaben gemacht.

Säuren; Basen; Salze. Soda.

Heeren (2) hat Untersuchungen veröffentlicht über das von Dyar und Hemming (3) 1838 angegebene, wohl nie zur dauernden Ausführung im Grofsen gekommene Verfahren, das Chlornatrium durch kohlens. Ammoniak zu zersetzen. Ueber das von E. Kopp (4) angegebene Verfahren zur Sodabereitung aus schwefels. Natron und Eisenoxyd hat A. Stromeyer (5) Untersuchungen angestellt, welche für die hierbei stattfindenden Vorgänge eine andere Erklärung, als die von Kopp aufgestellte, geben, aber zugleich die erheblichen Vorzüge dieses Verfahrens bestätigen. — J. W. Kynaston (6) sucht nachzuweisen, dafs in der rohen Soda die unlösliche Schwefelcalciumverbindung kein Oxysulfid, sondern mit gröfserer Wahrscheinlichkeit eine Verbindung $2 CaS + CaO, CO_2$ sei; Derselbe hält es auch für unmöglich, dafs in roher Soda Aetznatron enthalten sein könne. Eine Anleitung, die rohe Sodalauge sofort auf schwefelfreies Aetznatron zu verarbeiten, gab J. M. Ordway (7).

F. O. Ward (8) liefs sich in England ein Verfahren

(1) Chem. Gaz. 1858, 296; Dingl. pol. J. CXLIX, 446. — (2) Aus d. Mittheil. d. hannov. Gewerbever. 1858, 18 in Dingl. pol. J. CXLIX, 47; Chem. Centr. 1858, 197. — (3) Dingl. pol. J. LXXIV, 129. — (4) Jahresber. f. 1855, 855; f. 1856, 798. — (5) Ann. Ch. Pharm. CVII, 333; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 27; Rép. chim. appliquée I, 124. — (6) Chem. Soc. Qu. J. XI, 155. — (7) Sill. Am. J. [2] XXVI, 364; Chem. Gaz. 1859, 38; Dingl. pol. J. CLI, 426. — (8) Aus d. Repert. of Patent-Inventions 1858 durch das Polytechn. Centralbl. 1858, 1452 in Dingl. pol. J. CL, 317; Chem. Centr. 1859, 12.

patentiren, Kali oder Natron aus Feldspath oder Albit in der Art zu gewinnen, dafs das gepulverte Mineral mit gepulvertem Flufsspath und kohlens. Kalk gemengt, das Gemenge im Flammofen geglüht und dann mit heifsem Wasser ausgelaugt wird, welches das Alkali auflöst (1).

Ammoniak u. Ammoniaksalze. K. H. Schilling (2) hat eine Zusammenstellung mehrerer Verfahrungsweisen, das Ammoniak dem Leuchtgas möglichst vollständig zu entziehen und es zu schwefels. Ammoniak zu machen, gegeben. Kuenzi (3) beschrieb einen Apparat, das beim Vercoaken der Steinkohlen entweichende Ammoniak zu gewinnen. J. R. Wagner (4) entwickelte den Vorschlag, das bei der Verbrennung der Steinkohlen entweichende Ammoniak in der Art zu gewinnen, dafs man es, durch Befeuchten der Steinkohlen mit einer Lösung von Chlormagnesium, in den Verbrennungsgasen in Form von leicht condensirbarem Salmiak enthalten sein lasse.

Salpeter. Die Bereitung von Kalisalpeter aus Chilisalpeter, durch Zersetzung des salpeters. Natrons mittelst Chlorkalium, wurde von E. F. Anthon (5) beschrieben.

Schiefspulver. J. Linck (6) untersuchte das württembergische Kriegspulver. Ueber die Art der Analyse desselben vgl. S. 591; die Untersuchung der Verbrennungsproducte geschah nach Bunsen und Schischkoff's Verfahren (7). Das Pulver (es wird aus einem Gemische von 75 Th. Salpeter, 11,5 Schwefel und 13,5 Kohle bereitet) ergab bezüglich der Zusammensetzung und der Verbrennungsproducte folgende Resultate:

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 623. — (2) Dingl. pol. J. CXLVIII, 61. — (3) Aus Armengaud's Génie industriel, März 1858, 139 in Dingl. pol. J. CXLVIII, 353. — (4) Dingl. pol. J. CXLVIII, 355. — (5) Dingl. pol. J. CXLIX, 39; im Anz. Chem. Centr. 1858, 560. — (6) Ann. Ch. Pharm. CIX, 53; im Anst. Chem. Centr. 1859, 218; Dingl. pol. J. CLII, 78. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1857, 636.

1 Grm. Pulver		Grm.
Salpeter		0,7470
Schwefel		0,1245
Kohle	C	0,0905
	H	0,0041
	O	0,0278
Wasser		0,0060

giebt verbrannt:

	Grm.		Grm.	CC.
Rückstand	0,6415	KO, SO_3	0,2891	
		KO, CO_2	0,1537	
		KS_2	0,0959	
		KO, S_2O_2	0,0374	
		$KCyS_2$	0,0116	
		KO, NO_5	0,0120	
		Kohle	0,0188	
		S	0,0031	
		$2NH_4O,3CO_2$	0,0204	
Gase	0,3551	CO_2	0,2239	= 113,86
		N	0,0952	= 75,72
		HS	0,0238	= 15,67
		CO	0,0118	= 9,45
		H	0,0003	= 3,56
		O	0,0001	= 0,09
	0,9966			218,35

Verschiedene Vorschriften zur Fabrikation chemischer Zündhölzer ohne Phosphor gab Canouil (1). Zündhölzermassen.

Kuhlmann (2) hat weitere Mittheilungen gemacht über die Darstellung von Chlorbaryum (3), namentlich die Benutzung des Rückstandes von der Chlorbereitung dazu (Chlormangan, Schwerspath und Kohle geben, in angemessenen Verhältnissen erhitzt, Schwefelmangan und Chlorbaryum, welches sich auslaugen läfst; $BaO, SO_3 + MnCl + 4C = MnS + BaCl + 4CO$); ferner über die Darstellung von gefälltem schwefels. Baryt (*blanc fixe*, Permanentweifs) und die Anwendungen desselben als Farbematerial; über seine nicht geglückten Versuche, den bei Zersetzung von Schwefelmetallen sich entwickelnden Schwefelwasserstoff für die Schwefelsäurefabrikation zu verwenden, und über die mit Erfolg ausgeführten, die Sodarückstände (Calciumoxysulfid) durch Erhitzen mit den Rückständen von der Chlorberei- Barytsalze.

(1) Compt. rend. XLVI, 1268; Instit. 1858, 232; Dingl. pol. J. CXLIX, 240; ausführlich aus Armengaud's Génie industriel, Januar 1859, 51 in Dingl. pol. J. CLI, 231; Chem. Centr. 1859, 188; Chem. Gaz. 1859, 214. — (2) Compt. rend. XLVII, 403, 464, 674; Ann. ch. phys. [3] LIV, 386; Dingl. pol. J. CL, 57, 109, 415; im Ausz. Instit. 1858, 301, 318, 357; J. pharm. [3] XXXV, 211. — (3) Jahresber. f. 1856, 791.

Barytsalze. tung Chlormangan mit Chlorwasser, zur Gewinnung von Chlorbaryum zu verwenden; über die Darstellung von salpeters. Baryt durch Zersetzung des Chlorbaryums mit einer heiss gesättigten Lösung von salpeters. Natron und die Verwendung dieses Salzes zur Gewinnung von gefälltem schwefels. Baryt und schwacher Salpetersäure; über die Benutzung des Chlorbaryums, gypshaltiges Wasser oder Meerwasser, ehe es zur Speisung von Dampfmaschinen verwendet wird, zu reinigen und die Bildung harter Kesselsteinkrusten zu vermeiden; über die Benutzung der verdünnten Salzsäure, die in entsprechender Weise, wie eben für die Salpetersäure angegeben wurde, durch Zersetzung von Chlorbaryumlösung mittelst Schwefelsäure, neben gefälltem schwefels. Baryt erhalten wird, und über die Concentration der so (ohne Destillation) dargestellten Salpetersäure und Salzsäure; endlich über die fabrikmäßige Darstellung mehrerer anderen Säuren im freien Zustande, durch Bereitung ihrer Barytsalze und Zersetzung derselben mittelst Schwefelsäure.

Schwefels. Thonerde. Ueber die Fabrikation von schwefels. Thonerde aus Porcellanthon hat Ch. Norris (1), über die Bereitung von schwefels. Thonerde und Wasserglas aus Passauer Thon Bergeat (2) Angaben gemacht.

Blutlaugensalz. Erfahrungen über die Fabrikation des gelben Blutlaugensalzes und Erklärungen der dabei vorkommenden Erscheinungen hat C. Noellner (3) veröffentlicht, R. Hoffmann (4) die Resultate seiner Untersuchungen über denselben Gegenstand.

Zinkoxychlorid. Sorel (5) hat weitere Mittheilungen (6) gemacht über

(1) Aus d. Rep. of Patent-Inventions, April 1858, durch d. Polytechn. Centralbl. 1858, 971 in Dingl. pol. J. CXLIX, 318. — (2) Aus Böttger's polytechn. Notizblatt 1858, Nr. 16 in Dingl. pol. J. CL, 394. — (3) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 8; Dingl. pol. J. CLI, 54; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 929; Rép. chim. appliquée I, 128. — (4) Chem. Centr. 1858, 934; Dingl. pol. J. CLI, 62. — (5) Compt. rend. XLVI, 464; Dingl. pol. J. CXLVIII, 122; J. pr. Chem. LXXIV, 244; Chem.

die Anwendung des basischen Chlorzinks als Anstreichfarbe, ferner über die Darstellung einer durchscheinenden plastischen Masse aus Stärkmehl, Chlorzink, Zinkoxyd u. a. Das basische Chlorzink hat als Zahnkitt verbreitete Anwendung gefunden; Anleitung zur Darstellung der Ingredienzien, durch deren Mischung die als Zahnkitt dienende Masse entsteht, gab Feichtinger (7).

Schweinfurter Grün.

N. Reitler (8) fand in vier Sorten käuflichen Schweinfurter Grüns (nur *I* war reine Waare, *II* bis *IV* mit Schwerspath und Gyps versetzt; alle vier Proben zeigten Gehalt an freier arseniger Säure, die vor der Analyse ausgewaschen wurde), nach Abrechnung des Wassers, der Verunreinigungen und Zusätze :

	I	*II*	*III*	*IV*
CuO	33,97	34,94	33,88	33,65
AsO_3	57,52	58,18	54,31	57,93
$C_4H_3O_3$	8,51	7,88	11,86	8,42,

und er folgert aus diesen Zahlen, im Schweinfurter Grün sei einfach-arsenigs. Kupferoxyd mit wechselnden Mengen von basischem (nicht von einfach-) essigs. Kupferoxyd verbunden.

Mörtel.

Beiträge zur chemischen Kenntnifs des Luftmörtels veröffentlichte A. Vogel d. j. (9); er fand bei den Analysen des Mörtels sowohl von älterem als von neuerem Bauwerk, dafs der darin enthaltene Kalk vollständig oder fast vollständig mit Kohlensäure gesättigt war; er spricht

Centr. 1858, 336. Vgl. auch die, aus d. Bull. de la Soc. d'Encouragement, April 1858, 228 in Dingl. pol. J. CXLIX, 197 mitgetheilten Erfahrungen. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1855, 869. — (7) Aus d. bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1858, 325 in Dingl. pol. J. CL, 78; Chem. Centr. 1858, 761; Ann. Ch. Pharm. CX, 118. — (8) Vierteljahrsschr.-pr. Pharm. VII, 359. — (9) Dingl. pol. J. CXLVII, 190; Chem. Centr. 1858, 586.

Mörtel. sich dagegen aus, die Erhärtung des Mörtels als auf der Bildung von basisch-kohlens. Kalk beruhend zu betrachten oder überhaupt die Existenz eines solchen Salzes in dem Mörtel als den allgemeineren Fall anzunehmen; er spricht sich auch dagegen aus, dafs die Silicatbildung wesentlich bei der Erhärtung des Mörtels mitwirke. Letzteres thut auch A. Bauer (1); dieser fand bei der Untersuchung eines etwa 50 Jahre alten Mörtels den Kalk desselben zum überwiegend gröfsten Theil zu einfach-kohlens. Salz umgewandelt, ist indessen der Ansicht, dafs hier die Kohlensäure dem Mörtel durch Wasser zugeführt worden sei, für Mörtel im Innern der Mauern aber allerdings nachgewiesen sei, dafs hier die Bildung von kohlens. Kalk im Verlaufe von Jahrhunderten nicht bis zu der von einfach-kohlens. Kalk vorschreite.

Allgemeinere Mittheilungen über den Portland-Cement und die Darstellung von solchem machte A. Winkler (2). G. J. Mulder (3) theilte unter seiner Leitung ausgeführte Analysen von Portland-Cement und von Medina-Cement mit. Sehr eingehende Untersuchungen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften mehrerer bayerischen hydraulischen Kalke im Vergleich mit Portland-Cement, zugleich als Beitrag zur Theorie des Erhärtens der hydraulischen Kalke, veröffentlichte G. Feichtinger (4); er giebt Analysen von Portland-Cement und den bayerischen hydraulischen Kalken und den zu ihrer Darstellung verwendeten Rohmaterialien; er untersucht die Eigenschaften des einen im Vergleich zu denen der anderen; er entwickelt die Ansicht, der hydraulische Mörtel, dessen Kalk-Thonerde-Silicate in Wasser etwas löslich sind, werde vor der Ein-

(1) Wien. Acad. Ber. XXX, 226; Chem. Centr. 1858, 657; Dingl. pol. J. CL, 62. — (2) Chem. Centr. 1858, 481; Dingl. pol. J. CXLIX, 262. — (3) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, II. deel, 2. stuk, Onderz. 172. — (4) Abhandl. d. naturw.-techn. Commission d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. II, 331; Dingl. pol. J. CLII, 40, 108.

wirkung des Wassers durch die in diesem enthaltene Kohlensäure geschützt, welche die Bildung einer äufserlichen Schichte von kohlens. Kalk veranlafst; die Erhärtung der hydraulischen Mörtel betrachtet er als beruhend auf der Aufnahme von Wasser, auf der eigentlichen Erhärtung, indem sich der Kalk mit der Kieselsäure und mit den vorhandenen Silicaten verbindet, und auf der Ueberführung des bei der Erhärtung nicht gebundenen Kalks in kohlens. Kalk. Vicat (1) verglich die zerstörenden Wirkungen von Meerwasser und verdünnten Lösungen von schwefels. Magnesia auf hydraulischen Mörtel; Kuhlmann (2) besprach, dafs der Zusatz von kiesels. Alkalien zum hydraulischen Mörtel diesem gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung des Meerwassers ertheile.

Porcellan; Glas.

Salvétat (3) hat über die Porcellanfabrikation zu Bayeux (Dép. Calvados) berichtet, unter Mittheilung von Analysen von Materialien und Producten. Die Zunahme der Plasticität der Porcellanmasse bei dem s. g. Faulen derselben suchte J. R. Wagner (4) zu erklären. Ueber die Anwendung der Gasfeuerung bei Glasöfen machten C. Schinz (5) und G. White (6) Mittheilungen. Bezüglich der Anwendung der Zinkblende in der Glasfabrikation und der Darstellung von Zinkoxydglas machte J. R. Wagner (7) Vorschläge. W. Stein (8) fand in s. g. Alabasterglas 79,51 pC. Kieselsäure, 16,87 Kali, 2,79 Kalk, 1,06 Phosphorsäure, und betrachtet den grofsen Gehalt an Kieselsäure, von welcher ein Theil nur mechanisch eingemengt, als die Ursache der Trübung dieses Glases. Ueber die Vergoldung

(1) Compt. rend. XLVI, 190; Instit. 1858, 68. — (2) Compt. rend. XLVI, 920; Instit. 1858, 175. — (3) Aus d. Bull. de la Soc. d'Encouragement, April 1858, 193 in Dingl. pol. J. CXLIX, 256. — (4) Dingl. pol. J. CXLVIII, 450; Chem. Centr. 1858, 604. — (5) Dingl. pol. J. CL, 332. — (6) Aus d. London Journ. of Arts, Februar 1858, 77 in Dingl. pol. J. CXLIX, 176. — (7) Dingl. pol. J. CXLVIII, 447; Chem. Centr. 1858, 602. — (8) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1858, 150 in Dingl. pol. J. CLII, 75; Chem. Centr. 1859, 207.

des Porzellans [illegible] und über die [illegible] auf nassem Wege [illegible] machte [illegible] Wagner Mittheilungen. [illegible] Glas und Porzellan [illegible] zu verzieren, ist [illegible] beschrieben.

Das Meiste von den in das Gebiet der Agriculturchemie gehörigen Untersuchungen, namentlich die die Eigenschaften der Ackererde, die Entwicklung und Ernährung der Pflanzen, die Wirkungsweise einzelner Düngerarten betreffenden Arbeiten, ist bereits in dem Abschnitt über Pflanzenchemie (S. 461 ff.) besprochen worden. Wir führen hier noch folgende Abhandlungen an. Lawes und Gilbert haben umfassende Untersuchungen über das Wachsthum des Waizens bei verschiedenen Culturverfahren (4), ferner über das Wachsthum der Gerste auf demselben Boden bei Anwendung verschiedener Düngerarten (5) veröffentlicht. Ueber das Wachsthum der Tabackspflanze und ihren Bedarf an Dünger hat Boussingault (6) Untersuchungen ausgeführt. Von Publicationen über Substanzen, die als Dünger dienen, führen wir noch an einen von J. H. Gilbert (7) erstatteten Bericht über die Verwendung des Unraths aus großen Städten zu Dünger, die Aufsätze von F. O. Ward (8) über die Umwandlung der Abfälle von Wolle, Leder u. a. in Dünger und von Leroi (9) über die Anwendbarkeit

(1) Dingl. pol. J. CXLVIII, 451; Chem. Centr. 1858, 605. — (2) Dingl. pol. J. CXLVIII, 447; Chem. Centr. 1858, 601. — (3) Rép. chim. appliquée I, 196; aus d. Technologiste, Juli 1858, durch d. Polytechn. Centralbl. 1858, 1242 in Dingl. pol. J. CL, 216. — (4) Journal of the R. Agric. Soc. of England, XVII, part 2. — (5) Daselbst XVIII, part 2. — (6) Compt. rend. XLVI, 1097. — (7) On the utilisation of town sewage; Nottingham 1858. — (8) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, August 1858, durch das Polytechn. Centralbl. 1858, 1466 in Dingl. pol. J. CL, 238. — (9) Aus Armengaud's Génie industriel, Mai 1858, 275 in Dingl. pol. J. CXLVIII, 467.

der ammoniakalischen Flüssigkeit der Gasanstalten in der Landwirthschaft, Th. Anderson's (1) Analysen verschiedener neuer Guanosorten (u. a. des Valparaiso- und des Sombrero-Guano's), Reynoso's (2) Analyse eines auf Cuba angewendeten (wie es scheint dort natürlich vorkommenden) vorzugsweise aus phosphors. Kalk bestehenden Düngers und Molon's (3) Mittheilungen über die Anwendung des fossilen phosphors. Kalks als Düngemittels.

J. Pierre (4) veröffentlichte analytische Untersuchungen über den Buchwaizen, Th. Anderson (5) über Gerste (die Körner) aus verschiedenen Gegenden, ferner (6) über Baumwollensamen-Prefskuchen, J. Lehmann (7) über die Rapsschalen; über den Stickstoffgehalt und den daraus erschlossenen Gehalt an eiweifsartigen Stoffen in Eicheln, wilden Kastanien, Buchwaizenmehl und Buchwaizenhülsen machte, nach den Bestimmungen von Vlaanderen, Scharlée und Moorsel, G. J. Mulder (8) Mittheilungen. Untersuchung verschiedener Nahrungsmittel und Futterarten.

Lawes (9) prüfte die den Landwirthen in England neuerdings anempfohlenen s. g. künstlichen Futtermittel, und sprach sich dagegen aus, dafs dieselben wirkliche Vor-

(1) Aus d. Journ. of. Agric. and Transact. of the Highland Soc. of Scotland, new series, Nr. 63, 485 in Chem. Centr. 1859, 189. — (2) Compt. rend. XLVII, 710. — (3) Compt. rend. XLVI, 283. — (4) Compt. rend. XLVI, 203. — (5) Aus d. Journ. of Agric. and Transact. of the Highl. Soc., new series, Nr. 60, 287 in Chem. Centr. 1858, 827. — (6) Aus d. Journ. of Agric. and Transact. of the Highl. Soc., new series, Nr. 59, 196 in Chem. Centr. 1858, 328. — (7) Aus Wilda's landwirthschaftl. Centralbl. 1858, 180 in Chem. Centr. 1858, 313. — (8) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, I. deel, 2. stuk, Onderz. 73; aus Donders u. Berlin's Archiv f. d. holländ. Beiträge zur Natur- u. Heilkunde I, 415 in Chem. Centr. 1858, 717. — (9) Journ. of the R. Agric. Soc. of England XIX, part 1.

züge besitzen. — Aus J. Lehmann's (1) Untersuchungen über die Ernährung von Kälbern heben wir hier nur hervor, dafs er zu dem Resultate kommt, die knochenbildenden mineralischen Nährstoffe, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure, seien, in Form der fein gepulverten Erdphosphate dem Futter zugesetzt, im jungen thierischen Organismus verdauungsfähig.

Untersuchungen über die Zusammensetzung verschiedener Schlachtthiere haben Lawes und Gilbert (2) ausgeführt; ein Auszug läfst sich hier nicht wohl geben.

Eine ausführliche Abhandlung über die Aufbewahrung der Nahrungsmittel hat N. W. Rauwenhoff (3) veröffentlicht.

Kleie. Die chemische Zusammensetzung mehrerer Arten Kleie ist von A. C. Oudemans (4) untersucht worden. Wir verweisen bezüglich der Kritik der früher angewendeten Methoden, die näheren Bestandtheile solcher Substanzen zu bestimmen, und der von Oudemans in Anwendung gebrachten Verfahrungsweisen auf die Abhandlung und führen hier nur die Endresultate an. Es wurden gefunden in 100 Th.

	Kleien von Roggen	Kleien von Waizen	Kurzkleien v. Waizen	Grieskleien v. Waizen
Asche	3,35	6,52	6,26	4,99
Wasser	14,55	14,07	14,27	14,40
Fett	1,86	2,46	2,88	3,88
Eiweifskörper	14,50	13,46	12,68	15,41
Dextrin	7,79	5,52	5,24	5,71
Stärkmehl	38,19	26,11	29,74	29,31
Cellulose	21,35	30,80	27,11	25,98
	101,59	98,94	98,28	99,68
Stickstoff	2,23	2,07	1,95	2,37

(1) Aus d. 1. Heft der landwirthschaftl. Versuchsstationen in Ann. Ch. Pharm. CVIII, 357; im Ausz. Rép. chim. appliquée I, 233. — (2) Proceedings of the London R. Soc. v. 17. Juni 1858; Phil. Mag. [4] XVII, 291; im Ausz. Rép. chim. appliquée I, 149, 221. — (3) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, I. deel, 2. stuk, Verhandelingen 1. — (4) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, I. deel, 2. stuk, Onderz. 16; aus Donders u. Berlin's Archiv f. d. holländ.

Ueber die Chemie des Brodbackens im Allgemeinen verbreitete sich Odling (1). Mège-Mouriès (2) gab Vorschriften zur Brodbereitung, welche, auf seine schon früher (3) dargelegten Ansichten basirt, die neue Art des Verfahrens mit den älteren Gewohnheiten vermitteln sollen. Ein Verfahren der Brodbereitung, wo das Ankneten zum Taige mit kohlensäurehaltigem Wasser in einem verschlossenen Gefäfse geschehen soll, liefs sich J. Dauglish (4) in England patentiren. Um ausgewachsenen Roggen zum Brodbacken verwenden zu können, empfahl J. Lehmann (5) den Zusatz von Kochsalz im Eintaigwasser. Brod.

Analysen einer gröfseren Zahl von (Colonial-Rohr-)Rohzuckern veröffentlichten J. Alexander u. C. Morfit (6) und J. Renner (7). Wässerige schweflige Säure bei dem Raffiniren des Zuckers anzuwenden, empfahl F. C. Calvert (8); C. Stahlschmidt (9) sprach sich gegen das Garcia-Basset'sche Verfahren (10) aus, zur Läuterung des Zuckers Seifen anzuwenden. Ueber den Werth des *Sorghum saccharatum* als Zuckerpflanze hat sich auch G. E. Habich (11) ausgesprochen; vgl. über diesen Gegenstand auch Rohrzucker.

Beiträge zur Natur- u. Heilkunde I, 405 in Chem. Centr. 1858, 727; im Ausz. Rép. chim. appliquée I, 185 (vgl. hier Peligot's, die Genauigkeit von Oudeman's Resultaten anzweifelnde Bemerkungen). — (1) Aus d. Journ. of the Soc. of Arts in Pharm. J. Trans. XVII, 564. — (2) Compt. rend. XLVI, 126; Dingl. pol. J. CXLVIII, 220. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 809. — (4) Aus d. London Journ. of Arts, April 1858, 201 durch d. Polytechn. Centralbl. 1858, 766 in Chem. Centr. 1858, 496. — (5) Aus d. Mittheil. d. hannover'schen Gewerbever. 1858, 309 in Dingl. pol. J. CLI, 78; ausführlicher aus d. Dresdener Journal in Liebig's chem. Briefen, 4. Aufl., II, 493; Dingl. pol. J. CLI, 309; zusammengestellt mit noch anderen früheren zu demselben Zweck empfohlenen Verfahren Chem. Centr. 1859, 81. — (6) Sill. Am. J. [2] XXV, 393; Chem. Gaz. 1858, 151; Chem. Centr. 1859, 118; Dingl. pol. J. CLII, 78. — (7) Dingl. pol. J. CXLVIII, 457. — (8) Aus d. Revue universelle des mines et des arts appliqués à l'industrie III, 141 in Dingl. pol. J. CXLIX, 136. — (9) Dingl. pol. J. CXLIX, 211. — (10) Jahresber. f. 1857, 641. — (11) Dingl. pol. J. CXLVIII, 302.

S. 486 dieses Berichtes. Seine Untersuchungen über die Beschaffenheit der im Sommer 1857 gewachsenen Zuckerrüben hat F. Michaëlis (1) veröffentlicht; R. W. Sievier (2) liefs sich ein Verfahren zur Runkelrübenzucker-Fabrikation mit Anwendung von schwefliger Säure in England patentiren.

Stärke- u. Traubenzucker.

Ueber ein Verfahren E. Anthon's, Stärkezucker im Grofsen ganz rein, in dichten weifsen Massen vom Ansehen des gewöhnlichen Zuckers darzustellen, ist aufser einer Anzeige dieser Resultate (3) Nichts Genaueres bekannt geworden. T. A. Hofmann (4) liefs sich ein Verfahren patentiren, durch Erhitzen von Stärkmehl oder Getreide mit säurehaltigem Wasser in geschlossenem Raum auf 107 bis 149° Dextrin und Stärkezucker zu fabriciren.

Den Zuckergehalt einiger Trauben- und Obstsäfte im Herbst 1857 bestimmte C. Marx (5).

Bier.

Eine ausführliche chemische Betrachtung des Bieres, der zu seiner Bereitung dienenden Materialien, des Brauprocesses, der Zusammensetzung des Bieres, der Methoden, das Bier zu untersuchen und Verfälschungen desselben zu erkennen, u. s. w. hat G. J. Mulder (6) gegeben. Eine Reihe von Beiträgen zur Theorie der Bierbrauerei hat G. E. Habich (7) mitgetheilt. E. Jessen (8) machte Mittheilungen über neuere Braumethoden, Habich (9) über Kartoffelbier.

(1) J. pr. Chem. LXXIV, 385; Chem. Centr. 1858, 897. — (2) Aus d. Rep. of Patent-Inventions April 1858, 272 in Dingl. pol. J. CXLIX, 149. — (3) Dingl. pol. J. CXLVII, 76; Chem. Centr. 1858, 205. — (4) Aus d. Scientific American v. 7. August 1858 in Dingl. pol. J. CXLIX, 320. — (5) Aus d. württemb. Wochenbl. f. Land- u. Forstwirthsch. 1858, Nr. 5 in Dingl. pol. J. CL, 143; Chem. Centr. 1858, 918. — (6) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, I. deel, 3. stuk, Verhand. 1; übersetzt : Chemie des Bieres, Leipzig 1858. — (7) Dingl. pol. J. CXLVIII, 211, 379; CXLIX, 146, 215; CL, 222, 300; CLI, 140, 223, 296, 449. — (8) Dingl. pol. J. CXLVIII, 295. — (9) Dingl. pol. J. CL, 66.

Neue Verfahrungsweisen bei der Gewinnung von Weingeist, zum Zweck, bei der Weingeistbereitung aus Runkelrüben und anderen vegetabilischen Stoffen nicht nur den Zucker derselben, sondern auch alle übrigen darin enthaltenen s. g. Kohlehydrate (Stärkmehl, Gummi, Cellulose u. a.) in Alkohol zu verwandeln, beschrieb F. Weil (1). Kletzinsky (2) empfahl zur Entfuselung des Weingeistes, denselben über Natronseife abzuziehen; Breton (3) zu gleichem Zweck, den fuselhaltigen Weingeist mit einigen Tropfen Olivenöl, welches das Fuselöl binde, zu schütteln und dann abzugiefsen, oder, für Operationen im Grofsen, den Weingeist durch eine mit Oel getränkte Bimssteinschichte zu filtriren (aus dem Bimsstein könne dann das Fuselöl für sich abdestillirt werden). Weingeist.

Ueber gelben und blauen Javakaffee, und wie die verschiedene Zubereitung der Bohne auf die Farbe und die chemische Beschaffenheit derselben Einflufs hat, machte G. J. Mulder (4) Mittheilungen. Vgl. auch S. 261 ff. dieses Berichtes. Kaffee.

Bibra (5) hat Untersuchungen über den Kaffee und die Surrogaté desselben angestellt. Er giebt eine Uebersicht der früheren Untersuchungen des rohen und des gerösteten Kaffee's. Er selbst fand bei der Untersuchung von Javakaffee in den rohen Bohnen 3,5 bis 5 pC. Fett, 0,02 Harz, eine unwägbare Menge eines flüchtigen Oels, 7,1 bis 8,0 durch einfach-essigs. Bleioxyd und 5 bis 6 pC.

(1) Aus Armengaud's Génie industriel, Januar 1858, durch das Polytechn. Centralbl. 1858, 802 in Dingl. pol. J. CL, 421. — (2) Aus Stamm's neuesten Erfindungen, 1858, Nr. 15 in Dingl. pol. J. CXLVIII, 150; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 117; Chem. Centr. 1858, 591; J. pharm. [3] XXXV, 345. — (3) Aus d. Moniteur industr., 1858, Nr. 2308 in Dingl. pol. J. CL, 424; Chem. Centr. 1859, 92. — (4) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, I. deel, 2. stuk, Onderz. 74. — (5) Abhandlungen der naturw.-techn. Commission der k. bayr. Acad. d. Wissensch. II, 219.

Kaffee.

dann durch basisch-essigs. Bleioxyd fällbare Substanzen (1). In den bei dem Rösten des Kaffee's entweichenden und zum grofsen Theile mit den Wasserdämpfen mechanisch mit übergerissenen Substanzen wurden gefunden: Flüchtiges Oel der rohen Kaffeebohnen, noch nicht durch die Einwirkung der Hitze verändert; eine Huminverbindung; flüchtiges Oel, mit dem Geruche des gerösteten Kaffee's; ein fettähnlicher Körper; Essigsäure, Ammoniak, Caffeïn, brenzliches Oel und Silber- und Goldsalze reducirende Substanzen. Der geröstete Kaffee gab an Aether doppelt so viel (etwa 9 pC. fettartige Substanz ab, als der rohe Kaffee; in dem ätherischen Auszuge des gerösteten Kaffee's ist neben fetten Körpern (die Bibra theilweise als Producte des Röstens betrachtet) und dem Harz des rohen Kaffee's auch ein flüchtiges Oel, das Aroma des Kaffee's, und Caffeïn enthalten; in den wässerigen Auszug gehen über eine (von der im rohen Kaffee enthaltenen nur wenig verschiedene) Gerbsäure, eine huminartige Substanz, Zucker, Ammoniak, endlich die schon erwähnte, nach Bibra wohl als ein Glucosid zu betrachtende, Gold- und Silbersalze reducirende Substanz, und, als durch Alkohol aus dem wässerigen Auszuge fällbar, eine indifferente Substanz und Salze. Bibra's Bemühungen, die wirksamen Bestandtheile des Kaffee's und seine physiologischen Wirkungen genauer zu erkennen, führten nicht zu bestimmteren Resultaten. Ausführlich behandelt er noch die Surrogate des Kaffee's; wir heben von den hier gewonnenen Resultaten — abgesehen von Einigem, was zur Ergänzung des im Abschnitt über Pflanzenchemie Zusammengestellten dient (2) — hervor, dafs nach Bibra unter den Kaffeesurrogaten für den allgemeinen Verbrauch die Rüben wohl den Vorzug verdienen, so-

(1) Ueber die Säuren des Kaffee's vgl. S. 261 ff. dieses Berichtes. — (2) Bibra untersuchte namentlich die Wurzel von Cichorium intybus; er fand in der frischen cultivirten Cichorienwurzel (a) 72,1, in der wild

fern sie Röstbitter und empyreumatisches Oel und aufserdem Zucker bieten, dann die Cerealien genannt werden mögen, die Cichorie aber ihrer betäubenden Wirkungen auf das Nervensystem wegen zu verwerfen ist; als eines wohlschmeckenden Surrogates erwähnt er der Spargelsamen.

A. Vogel d. j. hat (1), im Anschlufs an frühere Versuche (2), über das Ammoniak im Tabakrauch und über den Aschegehalt einiger Tabakssorten Mittheilungen gemacht. Er hat ferner gemeinsam mit Reischauer (3) im Tabakrauch Schwefelwasserstoff und Blausäure gefunden. Tabak.

---

gewachsenen (*b*) 78,8 pC. Wasser, und in den getrockneten Wurzeln (beide waren im Herbst gesammelt) :

	a	*b*		*a*	*b*
Fett	0,07	0,47	Inulin	19,12	10,90
Flüchtiges Oel .	Spur	Spur	Albumin . . .	0,12	0,15
Harze	0,84	0,97	Gerbsäure . .	Spur	Spur
Organ. Säuren .	3,55	3,70	Pflanzenfaser .	54,21	46,00
Zucker . . .	22,08	37,81		100,00	100,00

In der Asche der cultivirten Cichorienwurzel fand H. Bauer :

SO_3	PO_5	Cl	KO	NaO	CaO	MgO	SiO_3	Fe
3,70	29,02	2,46	44,45	3,00	7,29	9,30	0,78	Spur

In der frischen Mohrrübe (*Daucus carota*) fand Bibra 87,4 pC. Wasser; in der lufttrockenen 15,05 pC. Wasser, 0,05 Fett und Carotin, 0,28 Harz und Oel, 0,31 dünnflüssiges, nur schwer in Aether lösliches Fett, 29,00 Zucker, 11,77 organische Säuren, 3,00 Inulin, 2,77 Albumin, 37,77 Pflanzenfaser. In den reifen Spargelsamen wurde kein Asparagin gefunden. Bei 100° getrocknete Eicheln ergaben 3,85 pC. Fett, 2,00 Harz, eine Spur flüchtiges Oel, 7,05 organische Säure (Gerbsäure), 8,13 Zucker, 34,94 Stärkmehl, 44,03 Pflanzenfaser, Pflanzenleim, Gummi, unbestimmte Stoffe. — (1) N. Repert. Pharm. VII, 98; Dingl. pol. J. CXLVIII, 228; Chem. Centr. 1858, 468. — (2) N. Repert. Pharm. VI, 1 u. 155. — (3) Dingl. pol. J. CXLVIII, 231; N. Jahrb. Pharm. X, 92; Chem. Centr. 1858, 470; Chem. Gaz. 1858, 364; J. pharm. [3] XXXV, 117; Rép. chim. appliquée I, 99.

Brennstoffe.

Walz (1) untersuchte die Braunkohlen von Dürkheim in der Rheinpfalz, C. v. Hauer (2) verschiedene Stein- und Braunkohlen aus Oesterreich, Ungarn u. a., Fournet (3) die Braunkohlen von Manosque im Dep. der Nieder-Alpen, L. Simonin (4) die vom Monte Bamboli in Toscana. Vlaanderen (5) untersuchte die Steinkohle von Gildenhuis in den Niederlanden. Bleibtreu (6) und die Brüder Appolt (7) beschrieben ihre verbesserten Verfahren, die Steinkohlen zu vorcoaken. Tunner hat Mittheilungen darüber gemacht, wie der Torf im Haspelmoor in Bayern (8) präparirt und gepreſst, und wie er zu Lesjöfors in Schweden (9) gedörrt wird; verschiedene Verfahrungsarten, den natürlichen Torf zu verdichten und zu verbessern, beschrieb Rühlmann (10); verschiedene Arten präparirten und gepreſsten Torfs untersuchte Kraut (11). Das amerikanische Verfahren zur Holzverkohlung beschrieb Guillemin (12).

Beleuchtungsstoffe. Leuchtgas.

Ueber die Verwendung des Steinkohlentheers zur Leuchtgas-Bereitung haben A. Bernard (13) und Droinet (14)

(1) N. Jahrb. Pharm. IX, 150. — (2) Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 172 ff., 295 ff., 503 ff., 695 f. — (3) Compt. rend. XLVI, 194; Instit. 1858, 58. — (4) Compt. rend. XLVI, 642. — (5) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, I. deel, 2. stuk, Onderz. 72. — (6) Aus d. Berggeist, Nr. 46 in Dingl. pol. J. CXLVII, 295; aus d. Polytechn. Centralbl. 1858, 255 in Chem. Centr. 1858, 187. — (7) Ann. min. [5] XIII, 417. — (8) Aus d. österreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1858, Nr. 9 in Dingl. pol. J. CXLVIII, 148. — (9) Aus d. Mitth. d. hannover'schen Gewerbever., 1858, 161 in Dingl. pol. J. CXLIX, 177. — (10) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch., 1858, 42 in Dingl. pol. J. CXLVIII, 141. — (11) Aus Henneberg's Journ. f. Landwirthsch., 1858, 475 in Dingl. pol. J. CLI, 112; Chem. Centr. 1858, 822. — (12) Aus d. Bull. de la Soc. de l'Industrie minérale II, 448 in Dingl. pol. J. CXLVII, 20. — (13) Dingl. pol. J. CXLVIII, 292. — (14) Aus Armengaud's Génie industriel, Mai 1858, 258 in Dingl. pol. J. CXLVIII, 295.

Mittheilungen gemacht. Einen Apparat zur Bereitung von Leuchtgas aus Oel oder Fett beschrieben D. L. Wetherhead und J. T. Henry (1). Verver (2) hat in sehr eingehender Weise das im Wesentlichen aus Wasserstoffgas bestehende, durch Erhitzen eines Platingeflechtes zum Hellglühen als Leuchtquelle dienende Gas, wie es in Narbonne im südlichen Frankreich durch Einwirkung von Wasserdampf auf Holzkohlen dargestellt wird (3), untersucht, und ebenso das Gas, welches nach dem Leprince'schen Verfahren (dieses stimmt im Wesentlichen mit dem White'schen (4) überein) erhalten wird; er vergleicht diese beiden Arten Leuchtgas, und hebt, was für jede spricht und unter welchen Umständen die eine oder die andere den Vorzug verdient, hervor.

Paraffin u. a. Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

Ueber die Producte der trockenen Destillation fossiler Substanzen, namentlich von bituminösem Blätterschiefer und Braunkohlen, und die Anwendung derselben als Beleuchtungsmaterialien hat H. Vohl (5) weitere Mittheilungen gemacht, welche namentlich die Darstellung von Paraffin und die Verwerthung von Nebenproducten (Fabrikation von Schmieröl, Phenol und Kreosot, die Darstellung von Am-

(1) Aus d. Civil Engineer and Architect's Journ., September 1858, 288 in Dingl. pol. J. CL, 214. — (2) L'éclairage au gaz à l'eau à Narbonne et l'éclairage au gaz Leprince; Leyden 1858. — (3) Verver fand in solchem Gas, wie zu Narbonne dargestellt war, (im gereinigten Zustand) 1,02 Volum-pC. Wasserdampf, 0,50 Kohlensäure, 3,54 Kohlenoxyd, 0,38 Sumpfgas, 94,08 Wasserstoffgas, 0,12 Stickgas (Verlust 0,36). Die Bildung von Kohlenoxydgas kann durch angemessene Regulirung der Menge, in welcher der Wasserdampf zu den glühenden Kohlen tritt, fast ganz vermieden werden. Nach Verver's Versuchen wird Kohlenoxyd, in angemessenem Verhältnifs mit Wasserdampf gemischt durch eine glühende Röhre geleitet, zum überwiegend grofsen Theil zu Kohlensäure, unter Freiwerden von Wasserstoffgas, umgewandelt. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 728 ff.; f. 1858, 765. — (5) Ann. Ch. Pharm. CVII, 45; im Ausz. (zusammen mit den Resultaten früherer Mittheilungen) J. pr. Chem. LXXV, 289; Rép. chim. appliquée I, 87.

Paraffin u. a. Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

moniaksalzen und Essigsäure aus dem Theerwasser, die Benutzung der Destillationsrückstände und die Verwendung der bei der trockenen Destillation auftretenden Gase) betreffen. Mittheilungen über die Fabrikation von Paraffin und Photogen aus solchen Substanzen machte auch C. Sprengel (1), L. Unger (2) über die trockene Destillation der Braunkohlen und anderer bituminöser Fossilien in verschiedenen Destillationsapparaten im Allgemeinen und über einen von ihm construirten Theerschwelofen ins Besondere. Eine Untersuchung des ostindischen Erdöls oder Erdöls von Burmah (3) als Rohmaterials zur Darstellung von Photogen und Paraffin veröffentlichte Vohl (4); über die Verarbeitung dieses Erdöls zu einer dem Paraffin ähnlichen Substanz (Belmontin), flüssigen Kohlenwasserstoffen, die zum Beleuchten dienen, u. a. machte auch J. Barlow (5) Mittheilung. H. Weber (6) gab eine Untersuchung käuflicher s. g. Paraffinkerzen, in welchen er 18 pC. einer festen fetten Säure fand. Vohl (7) besprach noch zwei flüchtige Beleuchtungsstoffe, das Pinolin (ein Product der Destillation des amerikanischen Fichtenharzes) und das Oleon (das Product der Destillation der, durch Fällen abgängiger Seifenwasser mit Chlorcalcium erhaltenen, Kalksalze fetter Säuren mit Zusatz von etwas Aetzkalk).

Fette; Oele; fette Säuren.

Barreswil (8) hat kurz angegeben, daſs ein neues Verfahren, Fette und Oele zu reinigen, darin besteht, einen kleinen Theil des Fettes zu verseifen, wobei die Verunreinigungen verändert und unlöslich werden; Genaueres über diese Reinigungsmethode, und daſs dabei hauptsächlich die

(1) Dingl. pol. J. CXLIX, 220, 458; Chem. Centr. 1858, 771. — (2) Dingl. pol. J. CL, 180. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 606. — (4) Dingl. pol. J. CXLVII, 374; Chem. Centr. 1858, 345. — (5) Aus d. Cosmos XII, 518 durch d. Polytechn. Centralbl. 1858, 1033 in Chem. Centr. 1858, 589. — (6) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 382. — (7) Dingl. pol. J. CXLVII, 304; Chem. Centr. 1858, 472. — (8) J. pharm. [3] XXXIII, 446; Dingl. pol. J. CXLIX, 80.

flüssige fette Säure zu Seife wird und das feste Fett (Palmitin oder Stearin) dann im reineren Zustand getrennt werden kann, findet sich in einem in England für W. E. Newton (1) genommenen Patente angegeben. E. Meyer (2) hat Beiträge zur Fabrikation der Stearinsäure veröffentlicht und namentlich hervorgehoben, dafs die von Pelouze (3) angegebene Verseifung der Fette durch Kalkhydrat schon vor längerer Zeit von Runge entdeckt und für Hempel und Blundel in England patentirt war (4).

Untersuchungen über die Structur des Bindegewebes, namentlich die Einwirkung von Kalkwasser auf dasselbe, die für die Theorie der Gerberei wichtig sind, hat A. Rollett (5) veröffentlicht. Gerberei.

Knapp (6) hat ausgedehnte Untersuchungen über Gerberei und Leder ausgeführt. Wir können hier nur die hauptsächlichsten Resultate hervorheben. Der Gerbeprocefs beruht nicht auf einem chemischen Vorgang; das lohgare Leder enthält nicht eine Verbindung von Leim mit Gerbstoff, so wenig wie das weifsgare Leder eine Verbindung von Leim mit basisch-schwefels. Thonerde. Der Beweis dafür liegt in den von Knapp experimental erhärteten Thatsachen: dafs Substanzen, die sich auch, wie die zum Gerben taugliche thierische Haut, zu Leim umwandeln lassen, doch

(1) Aus d. Repert. of Patent-Inventions, October 1858, durch d. Polytechn. Centralbl. 1858, 1596 in Dingl. pol. J. CL, 484; Chem. Centr. 1858, 940. — (2) Aus d. Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure in Dingl. pol. J. CXLVIII, 285; Chem. Centr. 1859, 75. — (3) Jahresber. f. 1856, 489. — (4) London Journ. of Arts XI, 207; Dingl. pol. J. LXVII, 438. — (5) Wien. Acad. Ber. XXX, 37; Dingl. pol. J. CXLIX, 298; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 773. — (6) Abhandl. d. naturw.-techn. Commission d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. II, 127; Dingl. pol. J. CXLIX, 305, 378; im Ausz. Vierteljahrsch. pr. Pharm. VIII, 388; Rép. chim. appliquée I, 6, 41.

Gerberei. kein Leder geben; dafs die gerbenden Stoffe von der Haut nicht nach bestimmten Proportionen oder im Verhältnifs ihrer Aequivalentgewichte aufgenommen werden; dafs gerbende Stoffe aus dem Leder ausgewaschen werden können, so dafs wieder Haut entsteht; dafs durch Fette, die doch mit den die Haut in Leder umwandelnden adstringirenden Substanzen keinerlei Analogie haben, weifsgares Leder hervorgebracht werden kann; dafs sogar die Haut sich ohne alle Gerbemittel in Leder umwandeln läfst (oberflächlich abgetrocknete Haut wird, einige Stunden lang in gewöhnlichen Weingeist und dann in wasserfreien Alkohol oder Aether eingetaucht, zu wahrem weifsgarem Leder); und dafs endlich gewisse Substanzen (z. B. in der Flüssigkeit der Indigküpe, in dem Infusum von Nufsschalen enthaltene) sich mit der Haut vereinigen können, ohne ihr die Eigenschaften des Leders zu ertheilen. Nach Knapp liegt der Unterschied zwischen trockener ungegerbter thierischer Haut und Leder darin, dafs in der ersteren die Fasern an einander kleben, während sie in dem letzteren lose neben einander sind. Das Gerbemittel hält die Fasern von einander getrennt, indem es jede einzelne einhüllt und das Zusammenkleben verhindert; es ist nicht mit der Faser chemisch verbunden, wenn gleich die Flächenanziehung der Faser, was das Niederschlagen des Gerbemittels auf ihr und das Befestigen desselben betrifft, wirksam sein kann. Bezüglich der Einzelnheiten der Untersuchung ebenso wie der von Knapp gezogenen für die Praxis wichtigen Folgerungen (so bezüglich des Gerbens mit unlöslichen Seifen, indem man die Haut zuerst in verdünnter Eisen- oder Chromchloridlösung mit der Flüssigkeit durchdringen läfst und sie dann in verdünnte Lösung von Kaliseife bringt; ferner bezüglich der Erzielung von Glanzleder durch Gerben der Haut in lauer weingeistiger Stearinsäurelösung) müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Die Darstellung eines künstlichen Gerbstoffs (durch Behandeln von Torf mit Salpetersäure und Ausziehen der

Masse mit heifsem Wasser) und die Benutzung desselben zur Lederbereitung liefs sich H. C. Jennings (1) in England patentiren.

Auf Veranlassung der englischen Admiralität angestellte Versuche haben die Eigenschaft des Wasserglases, als Schutzmittel gegen die Verbrennung des Holzes zu dienen, bestätigt (2). Anwendung der Holzfaser.

Bralle's Verfahren, Hanf zu rösten (in einem bis nahe zum Siedepunkt erhitzten Seifenbad), ist ausführlicher beschrieben worden (3). Hanf- u. Flachsbereitung.

Im Jahresber. f. 1854, S. 800 wurden Untersuchungen von J. F. Hodges über das Flachsrösten besprochen. Hodges hat diese Untersuchungen weiter fortgesetzt (4). Den von uns schon früher mitgetheilten Analysen von geröstetem Flachs fügte er jetzt noch eine von ungerösteten Flachsstengeln hinzu. Diese (sie waren bei vollkommener Reife geerntet) ergaben lufttrocken 12 pC. Wasser, und die bei 100⁰ getrocknete Substanz 1,360 Wachs, flüchtiges Oel, Linotannsäure (5) und harzige Substanz, 5,630 Zucker

(1) Aus d. Rep. of Patent-Inventions, August 1858, durch d. Polytechn. Centralbl. 1858, 1389 in Dingl. pol. J. CL, 319; Chem. Centr. 1858, 957. — (2) Aus d. Mechanic's Magazine, Nr. 1793, in Dingl. pol. J. CXLIX, 194. — (3) Aus d. Magasin encyclopédique XII durch Böttger's Polytechn. Notizbl. 1858, Nr. 7 in Dingl. pol. J. CXLVIII, 320. — (4) Report of the British Association for the Advancement of Science for 1857, 126. — (5) *Linotannsäure* nennt Hodges eine Säure, welche nach seiner Angabe durch Eindampfen des ätherischen Auszugs der ungerösteten Flachsstengel, Wiederauflösen des fast schwarzen Rückstands in warmem Aether, Zusatz von Wasser, Abfiltriren der sich ausscheidenden dunkelbraunen Substanz und Eindampfen des goldgelben Filtrats als orangefarbene Masse erhalten werden kann; diese eisengrünende Gerbsäure könne auch durch Zusatz von einfach-essigs. Blei-

Anwendung der Holzfaser. und in Alkohol löslichen Farbstoff, 2,830 in Alkohol lösliche unorganische Substanzen, 0,360 Pectin, 0,080 in Alkohol unlösliche Salze, 0,834 in Wasser lösliche stickstoffhaltige Substanzen, Caseïn u. a., 4,269 in Wasser unlösliche stickstoffhaltige Substanzen, 2,500 mit der Holzfaser verbundene unorganische Substanzen, 82,137 Holzfaser. Das bei dem Rösten des Flachses sich entwickelnde Gas fand Hodges jetzt zusammengesetzt aus 22,29 Volumprocenten Kohlensäure, 44,30 Wasserstoff, 33,41 Stickstoff; es ist darin weder Kohlenoxyd noch Kohlenwasserstoff noch Schwefelwasserstoff enthalten.

Nach Böttger (1) kann Baumwolle und Leinen in gemischten Wollenzeugen, um die Wolle rein zu erhalten, mittelst concentrirter Schwefelsäure zerstört werden, welche bei 10- bis 15minutiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur das Leinen und die Baumwolle in eine kleisterähnliche, durch Auswaschen entfernbare Masse verwandelt, die Wolle selbst aber nicht angreift.

Vegetabilisches Pergament. A. W. Hofmann (2) berichtete über das s. g. vegetabilische Pergament, welches nach Gaine's Verfahren (3)

oxyd zu dem ätherischen Auszug der Flachsstengel, Zersetzen der in Alkohol zertheilten Bleiverbindung mittelst Schwefelwasserstoff, Abdampfen des Filtrats und Lösen des Rückstands in Aether bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung in weifsen Krystallnadeln erhalten werden. Diese Säure ist auch noch in dem gerösteten Flachs enthalten. Die Flachsstengel enthalten auch Aepfelsäure. Bei der Destillation der ungerösteten Flachsstengel mit Wasser geht ein schwach sauer reagirendes Destillat über, welchem nach Zusatz von Chlornatrium durch Aether ein wohlriechendes gelbes Oel entzogen werden kann, das an der Luft bald zu einer festen körnigen, sauer reagirenden Masse wird. — (1) Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. f. 1856-1857, 36; J. pr. Chem. LXXIII, 498; Dingl. pol. J. CXLVIII, 319. — (2) Pharm. J. Trans. XVIII, 278; Chem. Centr. 1859, 337; Dingl. pol. J. CLII, 380; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VIII, 488; J. pharm. [3] XXXV, 120; N. Arch. ph. nat. IV, 272. — (3) Gaine liefs sich sein Verfahren 1857 patentiren. Figuier (J. pharm. [3] XXXV, 450) erinnert, dafs er das vegetabilische Pergament schon früher bei einer gemeinschaftlich mit

Vegetabilisches Pergament.

durch kurzes (nur wenige Secunden dauerndes) Eintauchen von Papier in Vitriolöl, das mit seinem halben Volum Wasser verdünnt ist, bei 15 bis 16°, andauerndes Waschen mit kaltem Wasser, Eintauchen in verdünnte Aetzammoniakflüssigkeit und nochmaliges Waschen mit Wasser dargestellt und jetzt von Warren de la Rue fabricirt wird. Die so erhaltene Membran ist dem thierischen Pergament äufserst ähnlich, verträgt oft wiederholtes Biegen ohne zu brechen, wird in Wasser weich und schlüpfrig ohne an Festigkeit zu verlieren, läfst das Wasser nur sehr langsam hindurch. Hofmann fand den Widerstand, welchen vegetabilisches Pergament gegen Zerreifsen leistet, etwa 5 mal so grofs als den, welchen das zu seiner Anfertigung genommene Papier leistet, und etwa $^3/_4$ so grofs als den, welchen thierisches Pergament unter möglichst gleichen Umständen zeigt; das vegetabilische Pergament widersteht aber chemischen Agentien, namentlich Wasser auch bei langer Einwirkung desselben und in der Hitze, viel hartnäckiger. Die von Hofmann untersuchten Proben des im Grofsen dargestellten vegetabilischen Pergaments waren ganz frei von freier Schwefelsäure.

Färberei im Allgemeinen.

Bolley (1) hat gefunden, dafs amorphe, aus der Lösung in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak (2) ausgefällte, Baumwolle gerade so wie organisirte Beizen aufnimmt und

Poumarède über die Holzfaser ausgeführten Untersuchung (vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 796; es wurde damals als Papyrin bezeichnet) dargestellt hat. — (1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 285; Dingl. pol. J. CXLIX, 142; J. pr. Chem. LXXIV, 381. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 246; diesen Jahresber., 199.

Färben im Allgemeinen.

durch Farbstofflösungen gefärbt wird, und dafs also die Structur der Baumwollfaser mit dem Farbenanziehungsvermögen derselben Nichts zu thun hat. Sowohl gebeizte als auch gefärbte Baumwolle widersteht dem wässerigen Kupferoxyd-Ammoniak nicht, sondern wird mit Zurücklassung der Beize oder des Farbstoffs gelöst, was gegen die Ansicht spricht, es sei die gefärbte Faser eine ternäre chemische Verbindung von Faser, Beizbasis und Farbstoff.

Verdeil (1) resumirt Versuche, die er über das Färben thierischer und vegetabilischer Gewebefasern angestellt hat, dahin: Die Fasern in gefärbten Geweben, seien sie thierischen oder vegetabilischen Ursprungs, sind durch ihre ganze Masse hindurch gleichmäfsig gefärbt, und abgesehen von einigen seltenen Ausnahmen sind sie an ihrer Oberfläche frei von unlöslichen Substanzen; die Fasern der Wolle und der Seide haben die Eigenschaft, eine gewisse Menge der Base der als Beizmittel angewendeten Metallsalze direct zu binden; die relative Menge der in dem gebeizten Gewebe gebundenen Base und somit die Menge des in dem gefärbten Gewebe zurückgehaltenen Farbestoffs ist im Allgemeinen sehr klein, und die Durchsichtigkeit und der Durchmesser der Gewebefaser ist von merklichem Einflufs auf den Grad der Färbung, welchen sie annehmen kann.

Anwendung unterschwefligs. Salze als Beizmittel u. Farbstoffe.

Ueber die Anwendung der unterschwefligs. Salze als Beizen beim Zeugdruck hat E. Kopp (2) Mittheilungen gemacht.

Von den bezüglich des Färbens mit Krapp (3) veröffentlichten Aufsätzen machen wir hier namhaft: Die Darstel-

(1) Compt. rend. XLVII, 961; Instit. 1858, 417; Rép. chim. appliquée I, 160; Dingl. pol. J. CLI, 204. Vgl. Barreswil's Bemerkungen im Rép. chim. appliquée I, 109. — (2) Aus d. Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse 1858, Nr. 148 in Dingl. pol. J. CL, 383. — (3) Den Ober- und den Untergrund eines Feldes in Seeland, auf welchem Krapp gebaut wird, dann die Erde vom Palud de Vaucluse, wo auch Krapp gebaut wird, endlich die Asche von seeländischem Krapp hat Vlaanderen

lung eines Krappextracts mittelst concentrirter Schwefelsäure beschrieb E. Schwarz (1), Pincoffs (2) ein Verfahren zur Garancinfabrikation (der Krapp soll erst mit Seife und dann mit einer Mineralsäure behandelt und dann nach einer der bekannten Methoden auf Garancin verarbeitet werden), Pernod. (3) ein Verfahren, den Krapp und das Garancin auf Verfälschung mit Farbhölzern und gerbstoffhaltigen Substanzen zu untersuchen, E. Kopp (4) die Bereitung des Alizarins und namentlich die Reindarstellung desselben durch Sublimation in einem etwas raschen Strom von überhitztem Wasserdampf.

Anwendung einzelner Beizmittel u. Farbstoffe.

Ueber das chinesische Grün, seine Abstammung und Zubereitung, seine chemischen Eigenschaften und das Verhalten gegen Gespinnstfasern, endlich seine Anwendung zum Färben und den Ersatz dieses Farbematerials durch europäische Farbstoffe ist, auf Veranlassung der Handelskammer zu Lyon (5), Genaueres bekannt geworden.

Ueber die Anwendung des Anilins und anderer im Steinkohlentheer enthaltener organischer Basen zur Erzeugung violetter Farben machten F. C. Calvert (6), Barreswil (7) und Bolley (8) Mittheilungen. Bekannt ge-

(Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, I. deel, 2. stuk, Onderz. 1; im Ausz. Rép. chim. appliquée I, 280) untersucht. — (1) Aus d. Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse, Nr. 142 in Dingl. pol. J. CXLVII, 450. — (2) Aus d. Rep. of Patent-Inventions, März 1858, 204 in Dingl. pol. J. CXLVII, 451. Weitere Angaben von Pincoffs und Schunck über die Bereitung des s. g. Alizari des Handels und die von Garancin vgl. in Dingl. pol. J. CXLIX, 205, aus d. Moniteur industriel, 1858, Nr. 2272. — (3) Aus d. Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse in Dingl. pol. J. CL, 295. — (4) Rép. chim. appliquée I, 43. — (5) Nach der von dieser Stelle veröffentlichten Schrift in d. Schweizer. polytechn. Zeitschr. III, 161; Dingl. pol. J. CLI, 288; Polytechn. Centralbl. 1859, 261; Chem. Centr. 1859, 193; Rép. chim. appliquée I, 75. — (6) Aus d. Revue universelle des mines et des arts appliqués à l'industrie III, 141 in Dingl. pol. J. CXLIX, 187; Chem. Centr. 1858, 909. — (7) Rép. chim. appliquée I, 108. — (8) Aus d. Schweizer. polytechn. Zeitschr. III, 124 in Dingl. pol. J. CL, 128.

Anwendung einzelner Beizmittel u. Farbstoffe.

worden ist das Verfahren von W. Clark (1) über die Bereitung des Murexids, von F. Petersen (2) zum Färben der Wolle mit Murexid; E. Kopp (3) gab eine Zusammenstellung der für Harnsäure und Murexid vorgeschlagenen Bereitungsweisen und der Anwendungen des letzteren, Calvert (4) eine solche bezüglich des Färbens und Druckens der Zeuge mit Murexid.

Francillon (5) veröffentlichte sein Verfahren, wollene und seidene Gewebe mittelst Chromoxyd ächt grün zu färben. Blockey und H. Sugden (6) veröffentlichten ihre Versuche und Ansichten über die Wirkungsweise des zweifach-chroms. Kali's in der Färberei.

(1) Aus d. London Journ. of Arts, Februar 1858, 89 in Dingl. pol. J. CXLIX, 141; aus d. Rep. of Patent-Inventions, Juli 1858, 41 in Dingl. pol. J. CXLIX, 208. — (2) Aus d. Technologiste, September 1858, durch d. Polytechn. Centralbl. 1858, 1516 in Dingl. pol. J. CL, 397; aus Armengaud's Génie industr., Januar 1859, 26 in Dingl. pol. J. CLI, 207. — (3) Rép. chim. appliquée I, 79. — (4) Aus d. Revue universelle des mines et des arts appliqués à l'industrie III, 141 in Dingl. pol. J. CXLIX, 138. — (5) Cimento VIII, 304; aus d. Brevets d'invention XXVII in Dingl. pol. J. CXLIX, 457. — (6) Aus d. Chemist, September 1858, in Rép. chim. appliquée I, 111 (vgl. Barreswil's und Boutarel's Bemerkungen daselbst).



Mineralogie.

Allgemeines. Mineralbildungen.

Ueber künstliche Nachbildung von Mineralien vgl. S. 1 f., 72 f. u. a. in diesem Bericht.

Sehr vollständig hat, was über künstliche Nachbildung von Mineralien, vorzugsweise auf trockenem Wege, und namentlich über die Bildung von auch natürlich vorkommenden Substanzen bei Hüttenprocessen bekannt ist, K. C. v. Leonhard (1) zusammengestellt und mit einer grofsen Zahl neuer Thatsachen, nach eigenen Anschauungen und ihm zugekommenen Mittheilungen Anderer, erweitert. Wir können bei der Reichhaltigkeit und Mannigfaltigkeit dessen, was das Werk auch in letzterer Beziehung bietet, nur auf es verweisen.

Classification der Mineralien.

An weitere Mittheilungen R. Hermann's über Heteromerie und heteromere Mineralien wurde schon S. 3 dieses Berichtes erinnert. Einen Abrifs seines heteromeren Mineralsystems (2) hat derselbe nochmals gegeben (3).

Eine Zusammenstellung der wasserhaltigen Silicate zu natürlichen Gruppen gab Dana (4).

(1) Hütten-Erzeugnisse und andere auf künstlichem Wege gebildete Mineralien als Stützpunkte geologischer Hypothesen; Stuttgart 1858. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 651. — (3) J. pr. Chem. LXXV, 385. — (4) Sill. Am. J. [2] XXVI, 361.

Optische Eigenschaften von Mineralien.

Die Kenntnifs der optischen Eigenschaften mehrerer Mineralien ist durch Grailich's Untersuchungen (vgl. S. 3) erweitert worden. Descloizeaux (1) hat eine Fortsetzung seiner Untersuchungen (2) über die optischen Eigenschaften doppelbrechender Krystalle gegeben, welche in dieser Beziehung für viele natürlich vorkommende und künstlich dargestellte Krystalle Genaueres kennen lehrt; wir können in diesem Bericht nur das, was zur genaueren Feststellung und krystallographischen Kenntnifs einiger Mineralspecies dient, hervorheben, und geben dies bei Faujasit, Perowskit, Autunit, Liroconit und Gieseckit.

Hohlräume und Einschlüsse in Krystallen.

H. C. Sorby (3) hat Mittheilungen darüber gemacht, wie die mikroscopische Untersuchung der Hohlräume und Einschlüsse in Krystallen Anhaltspunkte zur Beurtheilung bieten kann, ob sich die Krystalle auf nassem oder auf feurig-flüssigem Wege gebildet haben. Er stellt die Sätze auf : Krystalle, welche nur mit Wasser gefüllte Hohlräume zeigen, bildeten sich aus wässeriger Lösung; Krystalle, welche stein- oder glasartige Massen einschliefsen, bildeten sich bei dem Uebergang feurig-flüssiger Substanz in den festen Zustand; Krystalle, welche sowohl Hohlräume mit Wasser als auch stein- und glasartige Massen enthalten, bildeten sich unter hohem Druck, unter gleichzeitiger Wirkung von stark erhitztem Wasser und geschmolzener Gesteinssubstanz; die relative Menge des Wassers in den Hohlräumen möge in einigen Fällen einen Anhaltspunkt für die Bestimmung abgeben, bei welcher Temperatur die Krystalle sich bildeten, sofern der leere Raum in der Höhlung die Folge der Contraction des Wassers bei dem Abkühlen sei; Krystalle, die nur leere Hohlräume enthalten, bildeten sich durch Sublimation, falls nicht etwa die Hohlräume ursprünglich mit Flüssigkeit gefüllte waren oder Blasen eines Gases sind,

(1) Ann. min. [5] XIV, 339 bis 421; Anzeige einiger Resultate Instit. 1858, 111, 420; 1859, 38; Compt. rend. XLVIII, 263. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 652. — (3) Phil. Mag. [4] XV, 152; Compt. rend. XLVI, 146; Instit. 1858, 28.

das aus einer geschmolzenen Substanz sich entwickelte; Krystalle mit wenig Hohlräumen und Einschlüssen bildeten sich langsam, im Vergleich zu solchen aus derselben Substanz bestehenden, die deren viele enthalten; Krystalle mit keinen Hohlräumen oder Einschlüssen bildeten sich sehr langsam, oder bei dem Abkühlen einer geschmolzen ganz reinen und homogenen Substanz. Unter den Anwendungen, welche Sorby von diesen Sätzen macht, heben wir nur die für die Beurtheilung der Entstehungsweise des Granits hervor; die Untersuchung des Quarzes aus Granit beweist ihm, dafs bei der Bildung dieses Gesteins allerdings, den Ansichten von Scrope, Scheerer, Elie de Beaumont u. a. entsprechend, Wasser wesentlich mitwirkend war. Hohlräume und Einschlüsse in Krystallen.

Simmler (1) hat die Gründe zusammengestellt, welche es ihm sehr wahrscheinlich sein lassen, dafs die von Brewster (2) in den Hohlräumen verschiedener krystallisirter Mineralien beobachteten sehr flüchtigen, beim Erwärmen sich stark ausdehnenden Flüssigkeiten liquide Kohlensäure gewesen seien; die von Brewster beschriebene schwere, wenig ausdehnsame Flüssigkeit in solchen Höhlungen hält er mit Diesem für Wasser.

Hieran anknüpfend hat Simmler (3) die Ansicht entwickelt, es möge der Diamant durch Krystallisation des Kohlenstoffs aus seiner Lösung in liquider Kohlensäure sich gebildet haben. Metalloïde. Diamant.

P. Harting (4) beschrieb einen Diamant, von Bahia, welcher mikroscopische fadenförmige krystallinische Einschlüsse zeigt, die Harting nach seinen Untersuchungen als Schwefelkies betrachtet.

Bleekerode (5) hat über die Entdeckung und das Metalle. Platin.

(1) Pogg. Ann. CV, 460. — (2) Vgl. Pogg. Ann. VII, 469 u. 489. — (3) Pogg. Ann. CV, 466. — (4) Aus dessen Description d'un diamant remarquable contenant des cristaux, Amsterdam 1858, in Jahrb. Min. 1859, 192. — (5) Pogg. Ann. CIII, 656; aus d. Journ. of the soc. of arts in Pharm. J. Trans. XVIII, 32; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 361; Dingl. pol. J. CLI, 156.

Platin. Vorkommen von Platin auf Borneo Mittheilungen gemacht. Dieses Platinerz bildet ovale oder unregelmäfsig rundliche Blättchen, gleichsam abgeplattete Metallkügelchen; es war nicht magnetisch, vielleicht weil es schon vor der Absendung mittelst des Magnets von attractorischen Theilchen befreit war. Bleekerode fand darin nach Sobolewsky's Methode 70,21 pC. Platin, 3,97 Gold, 8,83 unlösliches Osmiridium und Mineralsubstanzen, 15,38 Eisen, Kupfer, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, 1,61 in Salzsäure lösliches Eisen- und Kupferoxyd. Die nach Berzelius' und Claus' (1) Methoden ausgeführte Analyse ergab :

X*)	Os	Au	Pt	Ir	Pd	Rh	Fe	Cu	Z†)
1,13	1,15	3,97	70,21	6,13	1,44	0,50	5,80	0,24	8,83

*) In Salzsäure unlösl. Kupfer und Eisenoxyde. — †) Unlösl. Osmiri[illegible] und Mineralsubstanzen.

Der Gehalt an Gold in dem Erz ist sehr veränderlich: Bleekerode fand in drei Proben :

	Au	Pt	Ir	Unlösl.
1)	4,62	65,22		9,61
2)	0,90	71,21	9,23	8,13
3)	1,33	75,03	8,22	10,15

Die diesem Platinerz beigemengten Mineralsubstanzen sind : Topas, Hyacinth, Rubin (?), Diamant, Quarz und Feldspath; Titaneisensand fehlt.

Gold. Breithaupt (2) machte Mittheilungen über Gediegen-Gold aus dem Staate Antioquia in Neu-Granada, Nöggerath (3) über solches aus Californien, Marschan (4) über das Vorkommen von Waschgold in den Diluvialgebilden von Ungarn, Siebenbürgen, Banat, Slavonien und der Militärgrenze. Mehrere neue Fundstätten von Gold in den Vereinigten Staaten sind bekannt geworden (5).

(1) Jahresber. f. 1855, 814. — (2) Aus d. berg- und hüttenmännischen Zeitung 1858, 123 in Jahrb. Min. 1859, 190. — (3) Verhandl. d. naturhist. Ver. der Rheinlande und Westphalens XV, S. CI. — (4) Verhandl. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 15; Jahrb. Min. 1859, 295. — (5) Sill. Am. J. [2] XXV, 407; XXVI, 351.

Ueber das neue Vorkommen gröfserer Massen von Gediegen-Silber auf der Grube Himmelsfürst im Freiberger Revier hat Breithaupt (1) Mittheilungen gemacht. Silber.

Ueber das Vorkommen von Gediegen-Quecksilber in dem Boden, auf welchen Montpellier gebaut ist, haben Rouville (2) und Marcel de Serres (3) Mittheilungen gemacht. Quecksilber.

A. Reufs (4) hat das über Vorkommen von tellurischem Eisen Bekannte zusammengestellt und das Vorkommen und die Eigenschaften von Eisen im Plänerkalk bei Chotzen im Chrudimer Kreise in Böhmen, welches schon im Jahresber. f. 1857, 654 besprochen wurde, beschrieben. Wir tragen zu dem hier Angeführten aus Reufs' Beschreibung nach, dafs dieses Eisen das spec. Gew. 7,732 hat, und bei Payr's Untersuchung sehr rein, nur etwas Kohlenstoff und eine Spur Arsen enthaltend, befunden wurde. Reufs hält es, da es nickel- und kobaltfrei ist und keine Widmanstätten'schen Figuren zeigt, für wahres tellurisches Eisen. Eisen.

Folberth (5) untersuchte Blättertellur von Nagyag. Er schildert das in perlgrauem Quarz ein- und aufgewachsene Mineral als sechsseitige Blättchen, von höchstens 6,680 spec. Gew.; Schwefelkohlenstoff entziehe ihm $^1/_4$ des Schwefelgehalts. Zwei Analysen ergaben für den Gehalt an mehreren Bestandtheilen Zahlen, die zwischen den von Klaproth (6) und Brandes (7) und den von Berthier (8) gefundenen Telluride. Blättertellur.

(1) Aus d. berg- u. hüttenmännischen Zeitung 1858, Nr. 5 in Chem. Centr. 1858, 585; Jahrb. Min. 1858, 566; Dingl. pol. J. CXLVII, 314. — (2) Compt. rend. XLVI, 52; Instit. 1858, 12. — (3) Compt. rend. XLVI, 53; Instit. 1858, 12; J. pr. Chem. LXXV, 251; ferner Compt. rend. XLVI, 252. — (4) Wien. Acad. Ber. XXV, 541; im Ausz. Jahrb. Min. 1859, 290. — (5) Aus d. Verhandl. d. siebenbürg. Ver. f. Naturwissensch. VIII, 99 in Kenngott's Uebersicht d. mineralog. Forsch. f. 1856 u. 1857, 179. — (6) Beiträge zur chem. Kenntnifs d. Mineralkörper III, 26. — (7) Schweigger's Journal XXXV, 409. — (8) Ann. ch. phys. [2] LI, 150.

in der Mitte stehen, übrigens auch von den durch Schönlein (1) gefundenen stark abweichen :

Pb	Au	Sb	S	Te	Se	Summe
60,83	5,84	3,69	9,76	17,22	Spur	97,34
60,27	5,98	3,86	9,68	18,04	Spur	97,83

Arsenide. Kupfernickel.

Nach einer kurzen Angabe von Müller (2) sind auf einer Kluft des Kupferschiefers von Sangerhausen Krystalle von Kupfernickel vorgekommen, welche den Habitus hexagonaler Pyramiden zeigen. Nöggerath (3) betrachtet dieselben als wirklich hexagonale Pyramiden. Ebenso G. Rose (4); nach diesem zeigen die Krystalle die Endecken einer flachen hexagonalen Pyramide P und an einzelnen Stücken sind auch Flächen einer Pyramide mP, wo $m > 1$, erkennbar.

Arsenikkies.

C. v. Hauer (5) fand bei zwei Analysen von Arsenikkiesen von Kindberg in Steiermark :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe	As	S	Summe
5,0	1,0	0,3	30,8	43,2	18,9	99,2
0,7	0,3	Spur	32,7	45,0	21,0	99,7

Nickelarsenikglanz.

In schön krystallisirtem Nickelarsenikglanz (O mit untergeordnetem $\infty O \infty$ und $\frac{2O\infty}{2}$) von der Pfingstwiese bei Ems fand Bergemann (6) :

S	As	Sb	Ni	Co	Fe	Summe
19,04	45,02	0,61	34,18	0,27	1,02	100,14

in Uebereinstimmung mit der Formel Ni_2AsS_2 oder $NiS_2 + NiAs$.

(1) Jahresber. f. 1858, 776. — (2) Sitzungsberichte der naturforsch. Gesellsch. zu Halle IV, 20; Girard deutet daselbst diese Krystalle als Drillinge einer rhombischen Form; vgl. Jahresber. f. 1857, 655. — (3) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. Rheinlande u. Westphalens XV, S. XV. — (4) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 91; Jahrb. Min. 1859, 79. — (5) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 294; Jahrb. Min. 1859, 293. — (6) J. pr. Chem. LXXV, 244.

R. Hermann (1) fand im Nadelerz von Beresowsk, abweichend von John's (2), nahe übereinstimmend mit Frick's (3) Analyse : Sulfuride. Nadelerz.

Bi	Pb	Cu	Ni	S	Au*)	Summe
34,87	36,31	10,97	0,36	16,50	0,09	99,10,

*) mechanisch beigemengt.

der schon früher aufgestellten Formel 3 (Cu, Pb)S, BiS_3 entsprechend.

Karelinit nennt R. Hermann (4) ein durch Karelin aus der Grube Sawodinsk am Altaï (wo es zusammen mit Tellursilber vorkam) gebrachtes Mineral. Dasselbe bildet derbe Stücke von metallischem Ansehen, hat ausgezeichnet krystallinischen Bruch mit vorwaltendem Blätterdurchgang nach Einer Richtung, auf den Bruchflächen starken Metallglanz, bleigraue Farbe, die Härte 2, das spec. Gew. 6,60. Bei dem Behandeln des gepulverten Minerals mit Salzsäure löst sich etwas eingemengter Bismutit, und reiner Karelinit bleibt ungelöst. Dieser giebt im Kolben erhitzt keinen Schwefel aber schweflige Säure aus, und bildet eine graue Schlacke, aus welcher Kügelchen von metallischem Wismuth ausschwitzen; beim Erhitzen in der offenen Röhre wird ebenfalls schweflige Säure entwickelt und ein von einem leichtflüssigen braunen Oxyde umgebenes Metallkorn reducirt. Salpetersäure zersetzt das Mineral leicht, unter Abscheidung von Schwefel. Die Analyse ergab : Karelinit.

91,26 Bi; 3,53 S; 5,21 O,

und Hermann betrachtet dieses Mineral als ein Wismuthoxysulfuret BiS, BiO_3 (5).

(1) J. pr. Chem. LXXV, 452. — (2) Gehlen's Journ. V, 227. — (3) Pogg. Ann. XXXI, 529; vgl. auch Chapman's Analyse des Nadelerzes von Ekatherinenburg im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1158. — (4) J. pr. Chem. LXXV, 448. — (5) Nach Hermann (J. pr. Chem. LXXV, 452) läfst sich ein Wismuthoxysulfuret künstlich darstellen durch Erhitzen eines Gemenges von Wismuthoxyd und Schwefel in einer Retorte bis zu schwachem Glühen, wo Schwärzung, Verflüchtigung von schwefliger Säure und dann des überschüssigen Schwefels eintritt, und

Rezbanyit. Hermann (1) untersuchte auch ein Mineral, das ihm als Tellursilber von Rezbanya zugekommen war, sich aber als das Erz auswies, welches früher als derber Wismuthglanz von Rezbanya bezeichnet, indefs bereits durch Wehrle von dem Wismuthglanz unterschieden wurde. Hermann bezeichnet es als Rezbanyit. Es bildet nierenförmige Massen, die äufserlich zu Bleivitriol und Wismuthocker umgewandelt, innen noch ganz frisch sind, ist bleigrau aber an der Luft ziemlich rasch schwärzlich anlaufend, metallglänzend, von dichtem Bruch ohne Spur von krystallinischem Gefüge, von Härte 2,5 und dem spec. Gew. 6,21. Es giebt in der offenen Röhre viel schweflige Säure und etwas schmelzbaren Beschlag (von Wismuthoxyd; Tellur liefs sich nicht darin nachweisen); auf Kohle mit Soda geschmolzen wird es zu einer silberhaltigen, hauptsächlich aus Wismuth und Blei bestehenden Legirung reducirt. Hermann erhielt als Resultat seiner Analyse :

Bi	Cu	Ag	Pb	S	O	Summe
38,38	4,22	1,93	36,01	11,93	7,14	99,61,

und giebt, unter der Annahme dafs der Sauerstoffgehalt von schwefels. Bleioxyd herrühre, die Formel : 2(Ɛu, Pb)S, 3BiS + 2(PbO, SO_3).

Tennantit. Vom Rath (2) veröffentlichte eine von ihm ausgeführte Analyse von Tennantit aus Cornwall (*I a* directe Resultate der Analyse; dem Mineral war Kupferschwärze eingemengt, und unter der Annahme, dafs die Menge derselben 7 pC.

eine zusammengesinterte graue, schwach metallglänzende Masse rückständig bleibt, die zu einem bleigrauen Pulver zerreiblich ist, unter dem Polirstahl starken Metallglanz annimmt, kein metallisches Wismuth enthält, das spec. Gew. 6,81 ergab, bei starkem Glühen von Neuem schweflige Säure entwickelt und metallische Wismuthkügelchen ausschwitzen läfst; Hermann folgert aus seinen Versuchen, ein derartiges aus 142 Th. Wismuthoxyd und 40 Th. Schwefel dargestelltes Präparat sei 2 BiS, BiO_3 + 2 BiS_3, BiO_3. — (1) J. pr. Chem. LXXV, 450. — (2) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. Rheinlande u. Westphalens XV, S. LXXII; Jahrb. Min. 1859, 294.

betragen habe, giebt *I b* die Zusammensetzung der Tennantitsubstanz auf 100 berechnet) und eine von Baumert ausgeführte Analyse desselben Minerals von dem nämlichen Fundort (*II*). Es wurde gefunden :

	Sp. G.	S	Cu	Fe	Zn	As	Summe
I a	4,652	25,22	46,88	6,40	1,33	18,72	98,55
I b	—	27,13	44,43	6,88	1,43	20,13	100,00
II	4,69	26,34	52,97	2,82	—	18,06	100,19

Nach vom Rath ist im Tennantit das Verhältnifs der Schwefelgehalte der Schwefelmetalle RS und des Schwefelarsens wie 5 : 4, und unterscheide sich dadurch der Tennantit von den Fahlerzen, wo dieses Verhältnifs wie 4 : 3.

Enargit kommt nach W. J. Taylor (1) in den Gruben bei Santa-Anna in Neu-Granada vor, als sprödes metallisch-aussehendes Mineral von graulich-schwarzer Farbe und Strich, dessen Analyse ergab : Enargit

34,50 S; 16,31 As; 1,29 Sb; 46,62 Cu; 0,27 Fe (Summe 98,99).

Bei der Bestimmung des Arsens fand etwas Verlust statt. Die Formel 6 CuS, AsS_3 wird daraus abgeleitet.

In dem Realgar aus der Eugenia-Grube bei Pola-de-Lena in Asturien fand Hugo Müller (2) 30,00 S und 70,25 As (Summe 100,25). Realgar.

A. Knop (3) hat den Molybdänglanz von der Bangertshöhe bei Hochstätten in der Nähe von Auerbach an der Bergstrafse krystallographisch untersucht; die Krystalle waren nicht geeignet, darüber, ob der Molybdänglanz dem hexagonalen oder dem monoklinometrischen Systeme angehöre, zu entscheiden. Molybdänglanz.

G. Rose (4) beschrieb einen Schwefelkieskrystall $\left(\frac{2O\infty}{2}\right)$ von ungewöhnlicher Gröfse (5,5 und 6″ Dimensionen), wahrscheinlich von Elba. Schwefelkies.

(1) Aus Proc. Acad. Sc. Philadelphia 1857, 168 in Sill. Am. J. [2] XXVI, 349. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XI, 242. — (3) Jahrb. Min. 1858, 43. — (4) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 227; Jahrb. Min. 1859, 802.

Magnetkies. In dem Magnetkies von Bernkastel an der Mosel, für welchen man einen Nickelgehalt vermuthet hatte, fand Baumert (1) solchen nicht, sondern die gewöhnliche Zusammensetzung (61,0 pC. Fe; 39,4 S; Summe 100,4). Ueber das Vorkommen nickelhaltigen Magnetkieses bei Snarum in Norwegen (der Nickelgehalt beträgt nach Strecker 4 pC.) hat Müller (2) Mittheilungen gemacht.

Bleiglanz. (Steinmannit.) Dafür, dafs das als Steinmannit bezeichnete Mineral von Przibram in Böhmen nur eine Varietät des Bleiglanzes ist (3), hat sich auch Reufs (4) ausgesprochen. Nach R. Schwarz' Analyse hatte eine Probe dieses Minerals die Zusammensetzung:

76,48 PbS; 9,25 AsS_3; 0,77 SbS_3; 11,38 ZnS; 2,10 FeS (Summe 99,98),

während eine andere 2 pC. Blei weniger, fast kein Zink, beinahe kein Arsen, aber viel Antimon, eine dritte einen, wenn auch geringen, Silbergehalt ergab. Reufs betrachtet das Schwefelblei als den einzigen constanten Bestandtheil des s. g. Steinmannits.

Silberglanz. (Jalpait.) Jalpait, von dem Fundorte Jalpa in Mexico, nennt Breithaupt (5) einen kupferhaltigen Silberglanz. Derselbe ist schwärzlich-bleigrau, geschmeidig wie gewöhnlicher Silberglanz, vom spec. Gew. 6,877 bis 6,890. R. Richter fand darin:

14,36 S; 71,51 Ag; 13,12 Cu; 0,79 Fe,

entsprechend der Formel: $(^3/_4 Ag, ^1/_4 Cu)S$.

Zinkblende. In brauner Blende (derben krystallinischen Massen) von der Grube Mückenwiese bei Burbach, Revier Siegen, fand Schnabel (6):

12,59 FeS; 70,45 ZnS; 16,96 Unlösliches (Gebirgsart).

Es sind darin 5 Aeq. ZnS auf 1 Aeq. FeS enthalten.

(1) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. Rheinlande u. Westphalens XIV, S. LXXXV; Jahrb. Min. 1858, 695. — (2) Aus d. berg- und hüttenmännischen Zeitung XVII, 304 in Jahrb. Min. 1858, 825. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 882. — (4) Wien. Acad. Ber. XXV, 561; im Ausz. Jahrb. Min. 1859, 306. — (5) Aus d. berg- und hüttenmännischen Zeitung XVII, 85 in Sill. Am. J. [2] XXVI, 358. — (6) Pogg. Ann. CV, 146; Jahrb. Min. 1859, 288.

In den Höhlungen eines angeblich aus Johann-Georgenstadt stammenden, in der Hauptsache aus Nickelarseniaten (vgl. bei diesen) 5 NiO, AsO_5 und 3 NiO, AsO_5 bestehenden Handstücks fand Bergemann (1) neben Gediegen-Wismuth kleine (meist nur $^1/_2$ Linie grofse) dunkel-pistaziengrüne durchsichtige reguläre Octaëder, oft mit Flächen des Rhombendodecaëders, von Glasglanz, braunschwarzem Strich, Härte 5,5 und dem spec. Gew. 6,398. Dieses Mineral, welches von Säuren, selbst beim Digeriren des feinsten Pulvers, fast gar nicht angegriffen wird und sich auch beim Zusammenschmelzen mit ätzenden oder kohlens. Alkalien kaum verändert, erwies sich als reines Nickeloxydul. Wasserfreie Oxyde. Nickeloxydul.

Nach Breithaupt (2) krystallisirt der Molybdänocker (Molybdin) von Altenberg in Sachsen in rhombischen Prismen von 136°48′. Molybdänocker.

E. Harrison (3) fand bei der Analyse des Eisenerzes vom Iron-Mountain in Missouri : Rotheisenstein.

68,95 Fe; 27,00 O; 3,07 Sand u. a.; Spur Mangan (Summe 99,02).

In einer Abhandlung über die Zusammensetzung des Titaneisens, sowie der rhomboëdrisch und octaëdrisch krystallisirten Eisenoxyde überhaupt hat Rammelsberg (4) umfassende Untersuchungen mitgetheilt, welche sich auf rhomboëdrisch krystallisirte und derbe Titaneisen, auf den Eisenglanz, auf regulär krystallisirte Magneteisen (5), den Martit aus Brasilien, und die von Scacchi beschriebenen Titaneisen; Eisenglanz; Magneteisen; octaëdrisches Eisenoxyd.

(1) J. pr. Chem. LXXV, 243. — (2) Aus d. berg- und hüttenmännischen Zeitung XVII, 125 in Sill. Am. J. [2] XXVI, 355. — (3) Aus d. Proc. Boston Soc. Nat. Hist. 1857, 295 in Sill. Am. J. [2] XXVI, 354. — (4) Pogg. Ann. CIV, 497; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1858, 401; J. pr. Chem. LXXIV, 449; Chem. Centr. 1858, 660; die allgemeinen Resultate Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 294; Phil. Mag. [4] XVII, 231; Sill. Am. J. [2] XXVII, 127. — (5) Einen sehr grofsen Magneteisenkrystall von Traversella (O vorherrschend, ∞O zurücktretend) beschrieb Tamnau (Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 92; Jahrb. Min. 1859, 80).

Titaneisen; Eisenglanz; Magneteisen; octaëdrisches Eisenoxyd.

eigenthümlichen Eisenglanzoctaëder vom Vesuv erstrecken. Hinsichtlich der Einzelnheiten der Untersuchungsweisen, namentlich der Bestimmung der verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens, auf die Abhandlung verweisend, geben wir hier die Resultate der Analysen und die hauptsächlichsten Schlufsfolgerungen.

Untersucht wurde: krystallisirtes Titaneisen *1*) vom Ingelsberg bei Hofgestein, *2*) von Layton's Farm, Nord-Amerika, *3*) vom Ilmengebirge bei Miask am Ural (Ilmenit), derbes Titaneisen *4*) von Egersund in Norwegen, *5*) von Krageröe in Norwegen, *6a*) und *6b*) von der Iserwiese (Iserin), *7*) krystallisirtes Titaneisen von Lichtfield in Connecticut (Washingtonit), *8*) derbes Titaneisen von Eisenach und *9*) ebensolches von Snarum in Norwegen, endlich *10*) krystallisirtes Titaneisen aus dem Binnenthal im Wallis; ferner *11*) s. g. Eisenrose vom St. Gotthardt, *12*) s. g. Eisenglanz von Krageröe. Eisenglanz von Elba ergab in bunt-angelaufenen Krystallen von 5,241 spec. Gew. 30,1 pC. Sauerstoff und 0,37 pC. Kieselsäure und Titansäure; andere scharf ausgebildete, reine, stark glänzende Eisenglanzkrystalle von Elba ergaben (sie enthielten auch 0,3 pC. Kieselsäure, kein Titan) die unter *13*), schöne Eisenglanzkrystalle vom Vesuv die unter *14*) aufgeführten Resultate. Während die im Vorstehenden genannten krystallisirten und derben Titaneisen sich bezüglich ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $FeO, TiO_2 + x Fe_2O_3$ unterordnen, kommen auch anders zusammengesetzte vor, jedoch entweder derb oder mindestens nicht deutlich krystallisirt, so dafs man nicht wissen kann, ob sie reine Verbindungen oder Gemenge sind; von solchen Mineralien analysirte Rammelsberg *15*) Iserin in octaëderähnlichen Körnern, *16*) Titaneisen aus dem Basalt von Unkel am Rhein und *17*) titanhaltigen Eisensand vom Müggelsee oberhalb Berlin:

Titaneisen; Eisenglanz; Magneteisen; octaëdrisches Eisenoxyd.

Sp. G.	1) 4,689	2) 4,818-4,829	3) 4,811-4,873	4) 4,744-4,791	5) 4,701
TiO_2	58,03	57,71	45,93	51,30	46,92
Fe_2O_3	2,66	—	14,30	8,87	11,48
FeO	33,30	26,82	36,52	39,83	39,82
MnO	4,30	0,90	2,72	Spur	—
MgO	1,65	13,71	0,59	0,40	1,22
	99,94	99,14	100,06	100,40	99,50

Sp. G.	6 a) 4,752	6 b) 4,676	7) 4,986	8) 5,060	9)*) 4,943	10) 5,150
TiO_2	37,13	42,40	23,72	16,20	10,47	9,18
Fe_2O_3	28,40	23,36	53,71	69,91	80,63	81,92
FeO	29,20	30,57	22,39	12,60	8,90	8,60
MnO	3,01	1,74	0,25	0,77	—	—
MgO	2,97	1,57	0,50	0,55	—	—
	100,71	99,44	100,57	100,03	100,00	99,70

*) auf 100 berechnet, nach Abzug von 1,33 pC. Magnesia und 1,46 Thonerde; dem Mineral war etwas Völknerit beigemengt.

Sp. G.	11) 5,187-5,209	12) 5,241	13) 5,283	14) 5,303	15) 4,400	16) 4,905	17) 5,075
TiO_2	9,10	3,55	—	—	57,19	8,27	5,20
Fe_2O_3	88,41	93,63		96,15	15,67	51,81	61,36
FeO	7,63	3,26	0,67-0,81	3,11	26,00	37,22	30,25
MnO	0,44	—	—	—	—	2,03	1,23
MgO	Spur	—	0,46	0,74	1,74	0,78	0,48
	100,58	100,44		100,00	100,60	100,11	98,52

Rammelsberg resumirt die bezüglich der Titaneisen erhaltenen Resultate dahin: Die grofse Mehrzahl der Titaneisen, darunter alle krystallisirten, giebt bei der Analyse gegen 1 At. Titansäure 1 At. Eisenoxydul (Manganoxydul, Magnesia). In allen Titaneisen ist Magnesia ein wesentlicher Bestandtheil; in dem krystallisirten von Layton's Farm beträgt dieselbe 14 pC. Nach Mosander's Ansicht sind die Titaneisen entweder titans. Eisenoxydul, mit Beimischung von isomorpher titans. Magnesia (Gastein, Layton's Farm), für sich oder mit Eisenoxyd, beide meist nach einfachen Verhältnissen; H. Rose's Ansicht, dafs die Titaneisen aus den isomorphen Sesquioxyden des Eisens und

Titaneisen; Eisenglanz; Magneteisen; octaëdrisches Eisenoxyd.

Titans bestehen, würde die Annahme eines Magnesiumsesquioxyds nöthig machen; Rammelsberg giebt bis auf Weiteres Mosander's Ansicht den Vorzug (1). Unter dem Iserin finden sich Körner, die aus FeO, TiO_2 und Fe_2O_3, 3 TiO_2 bestehen (mit weiteren Untersuchungen der Iserine ist Rammelsberg beschäftigt). Titaneisen in Regulär-octaëdern ist nicht bekannt; die derben Massen oder die zum Theil octaëdrischen Körner, welche Titan enthalten, scheinen Gemenge zu sein. — Bezüglich des Eisenglanzes spricht Rammelsberg aus : Nicht jeder Eisenglanz von Elba enthält Titan; jeder aber, sowie auch der vom Vesuv, enthält Magnesia und Eisenoxydul.

Rammelsberg untersuchte ferner verschiedene Magneteisen, namentlich auf einen etwaigen Titangehalt. Er fand *a* für Octaëder vom Greiner im Zillerthal, *b* für Rhombendodecaëder von Traversella, *c* für solche von Balmy im Alathal, *d* für Krystalle (O . 3 O 3; die Krystalle waren nicht ganz rein von anhängenden Basalttheilchen und Brauneisenstein zu erhalten) von der Stopfelskuppe bei Eisenach, *e* für blätterig-derbe Massen von Norberg in Westmannland (in Talkschiefer eingewachsen; Talktheilchen waren wohl noch anhängend) :

	a	*b*	*c*	*d*	*e*
Sp. G.	5,148	5,106	5,185	4,940	5,002
Fe_2O_3	. . . . .	. . . . .	. . . . .	69,88	71,85
FeO	32,5-32,8	27,2-31,2	30,2-30,9	27,88	28,00
MgO	. . . . .	0,18	. . . . .	1,20	. . .
TiO_2	—	—	—	0,10	—
				99,06	99,85

Rammelsberg folgert, daſs die krystallisirten Magneteisen kein Titan enthalten; sie bestehen, wie bisher angenommen wurde, aus 1 At. Eisenoxydul auf 1 At. Oxyd.

Martit aus Brasilien ergab das spec. Gew. = 5,155; es wurde darin auch etwas Eisenoxydul (1,8 bis 2,3 pC.

(1) Dana (Sill. Am. J. [2] XXVII, 423) hebt hervor, daſs sich die allgemeine Formel R_2O_3 aufstellen läſst, wo R = Fe, Ti, Mg o. Mn.

betragend) gefunden. Rammelsberg läfst es unentschieden, ob dies Mineral eine Pseudomorphose sei oder nicht. — Sehr eingehend untersuchte er endlich noch das octaëdrische Eisenerz, welches sich unter den Eruptionsproducten des Vesuvs 1855 gefunden hat (1). Er fand dasselbe stark magnetisch, vom spec. Gew. 4,65 bis 4,66, in zwei Proben solcher Krystalle (Eisenoxydul war nur spurenweise darin enthalten) : Titaneisen; Eisenglanz; Magneteisen; octaëdrisches Eisenoxyd.

a : 85,90 Fe_2O_3; 12,48 MgO; 1,22 unlösl. Rückst. (Summe 99,55)
b : 82,52 „ 15,68 „ 2,00 „ „ („ 100,20).

Auf röthlichem, schwärzlichen Augit einschliefsenden Gestein vom Vesuv war neben rhomboëdrischen Blättchen von Eisenglanz auch dieses octaëdrische Eisenerz, als früheres Vorkommen als von der Eruption von 1855, aufsitzend; aus den nach dem Zerreiben des Ganzen durch Schlämmen erhaltenen gröberen Theilen zog der Magnet ein Pulver aus, welches (nach Abrechnung der es noch begleitenden Gesteinsmasse) 84,35 pC. Fe_2O_3 und 15,65 MgO ergab. Abweichend hiervon ergab ein s. g. octaëdrischer Eisenglanz vom Vesuv (angeblich aus dem Fosso di Cancherone) — ein Krystall, welcher octaëdrischen Umrifs zeigte, aber nicht glattflächig sondern matt und an den Kanten zugerundet, an den Ecken mit rhomboëdrischen Eisenglanzblättchen besetzt war — ein dem Magnet kräftig folgendes Pulver von 5,235 spec. Gew., welches Eisenoxydul enthielt (92,91 pC. Fe_2O_3, 6,17 FeO, 0,82 MgO, Summe 99,90, wurden darin gefunden). Hiernach bestehen die octaëdrischen Krystalle vom Vesuv nicht lediglich aus Eisenoxyd, sondern sie sind eine Verbindung, oder sie enthalten eine solche, in welcher bald Magnesia, bald Eisenoxydul als wesentlicher Bestandtheil auftritt; nach Rammelsberg bestehen sie entweder aus Magneteisen, welches sich später theilweise in Eisenoxyd verwandelt hat, sowie aus der

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 840.

isomorphen Verbindung MgO, Fe_2O_3, oder, was wahrscheinlicher sei, die beiden Oxyde FeO und MgO seien isomorph mit dem Eisenoxyd, welches selbst dimorph sei.

Krantz (1) machte Mittheilung darüber, dafs bei dem grofsen Hamburger Brand Schmiedeeisen (Nägel) zu einem Aggregat von octaëdrischem Magneteisen wurde, welches dann wiederum mit Beibehaltung der Form zu Eisenoxyd wurde.

Rutil. An dem Rutil aus dem Binnenthal im Wallis fand Hessenberg (2) u. a., als neue Fläche, 2P.

Brookit. Hessenberg (3) bestimmte an Brookitkrystallen aus dem Maderaner-Thal die Flächen : $\infty\bar{P}\infty$. ∞P . $2\check{P}\infty$. $\check{P}2$. $0P$. $\frac{7}{9}\check{P}\frac{14}{5}$ (?) . $\frac{1}{4}\bar{P}\infty$. $\frac{1}{2}P$.

Vestan. Nach Jenzsch (4) ist die krystallisirte Kieselsäure dimorph und kommt sie triklinometrisch als ein characteristischer Gemengtheil der Melaphyre vor. Er bezeichnet als Vestan das bisher als Fettquarz betrachtete Mineral aus den Melaphyren bei Zwickau, in Thüringen, bei Ilfeld, bei Darmstadt und in Schlesien. Nach seinen Angaben ist der Vestan (deutlichere Krystalle fanden sich selten, und die in verwittertem Gestein gefundenen hatten nicht mehr frische Flächen) deutlich bis ziemlich deutlich spaltbar nach vier Richtungen (nach seiner Deutung $\infty,'P$, $\infty P',$, $,\check{P}'\infty$, $m'\bar{P}'\infty$; es sei : $\infty,'P : \infty P', = 111^0$, $,\check{P}'\infty : \infty,'P = 84\frac{1}{2}^0$, $,\check{P}'\infty : \infty P', = 91^0$, $,\check{P}'\infty : m'\bar{P}'\infty = 133^0$), doppelt-lichtbrechend, kälter anzufühlen als Quarz, meistens wasserhell, lebhaft fettglänzend, etwas härter als Quarz, von 2,66 spec. Gew.; derselbe zeigt dasselbe chemische Verhalten wie Quarz (soll durch Flufssäuredämpfe noch weniger angegriffen werden

(1) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. Rheinlande u. Westphalens XV, S. LXXXI; Jahrb. Min. 1859, 193 (wo daran erinnert wird, dafs auch in Leonhard's S. 673 angef. Schrift die Thatsache erwähnt ist). — (2) In der S. 689 angef. Abhandl., 258. — (3) In der S. 689 angef. Abhandl., 253. — (4) Pogg. Ann. CV, 320; kürzer Ann. Ch. Pharm. CVIII, 382; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 125; Compt. rend. XLVII, 1068.

wie dieser und etwas leichter verwittern), bleibt bei stärkster Weifsgluth unverändert, backt gepulvert zum stärksten Weifsglühen erhitzt nach einigen Minuten zu einer wenig festen Masse zusammen. Die Analyse ergab, durch Aufschliefsen *a* mittelst kohlens. Natrons, *b* mittelst kohlens. Kalks :

	SiO_2	TiO_2	MnO *)	CaO	MgO	CuO	Alkalien	Glühverl.
a	99,46	0	0,41	0,50	0,19	0,36		0
b			0,22	0,18	0,18		0	0

*) mit FeO verunreinigt.

Quarz. Vattemare (1) hat der Pariser Academie die photographische Abbildung eines Bergkrystalls zugestellt, welcher aus einer Silbergrube in Mexico stammt, jetzt in New-York ist, und bei einem Umfang von 893^{mm} und einer Höhe von 596^{mm} 87 Kilogrm. wiegt.

Dauber (2) leitet aus einer gröfseren Zahl von Messungen, die er an Quarzkrystallen von Marmorosch und von Herkimer-County (New-York) anstellte, den Endkantenwinkel der hexagonalen Pyramide am Quarz zu 133° 43′ 55″,2 ab. Er spricht sich gegen Hessenberg's (3) Deutung der Zwillingskrystalle von Reichenstein aus und betrachtet die frühere von G. Rose (4) als die richtige. — Hessenberg (5) vertheidigt die von ihm gegebene Deutung dieser Zwillinge; er beschrieb ferner einen Bergkrystall aus dem Maderaner-Thal, an welchem eine obere und eine untere Fläche 2P2 zur Begegnung kommen. — Bemerkungen über die von Lang (6) an Quarzkrystallen beobachtete Streifung hat W. H. Miller (7) mitgetheilt. Auch Kobell (8) hat Mittheilungen über eigenthümliche Streifungen auf den Pyramidenflächen von Quarzkrystallen gemacht.

(1) Compt. rend. XLVII, 166. — (2) Pogg. Ann. CIII, 107. — (3) Jahresber. f. 1854, 815. — (4) Jahresber. f. 1851, 761. — (5) Abhandl. d. Senkenberg'schen naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. II, 243. — (6) Jahresber. f. 1856, 841. — (7) Phil. Mag. [4] XV, 516. — (8) Gelehrte Anzeigen d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. 1858, Nr. 32.

Chalcedon.

Nöggerath (1) machte Mittheilungen über bis jetzt problematisch gewesene Erscheinungen in Chalcedonen aus den Mandel-Bildungen des Melaphyrs, Gergens (2) über die confervenartigen Bildungen in manchen Chalcedonkugeln.

Wasserhaltige Oxyde. Opal.

Nöggerath (3) erhielt Opal, welcher zu Czerweitza in Ungarn 8 Lachter tief in festem Trachyt in gallertartigem Zustand gefunden worden war, bereits erhärtet, und das Mineral schien noch an Härte zuzunehmen und einem jaspisopalartigen Zustand entgegen zu gehen. Landolt fand in dem in wasserfreier Luft getrockneten Mineral (bei diesem Trocknen verlor dasselbe 5,30 pC. Wasser) :

46,96 SiO_3; 36,56 Al_2O_3 u. Fe_2O_3; 16,10 HO (Summe 99,62).

Stiblith.

In Stiblith (Antimonocker), welcher mit Nickelantimonglanz und Spatheisenstein in der Grube Hercules bei Eisern, Revier Siegen, in erdigen weifslichgelben bis braungelben Parthieen vorkommt, fand Schnabel (4) nach dem Trocknen bei 100° (hierbei verlor das lufttrockene Mineral 3,84 pC. Wasser) :

0,17 NiO; 5,56 Fe_2O_3 *); 9,42 HO; 84,85 SbO_4 †).

*) mit Spuren von Manganoxyd. — †) aus der Differenz.

Nach Schnabel ist dieser Ocker offenbar aus der Verwitterung von Nickelantimonglanz und Spatheisenstein hervorgegangen, und das Eisenoxyd als Hydrat anzunehmen.

Brauneisenstein. (Thoneisenstein.)

In oolithischem Thoneisenstein (Eisensandstein) aus dem s. g. braunen Jura von Hersbruck bei Nürnberg fand Schnabel (5) :

Fe_2O_3	Al_2O_3	HO	Kieselrest	Summe
55,68	7,24	11,28	25,97	100,17

Darin auch eine Spur Manganoxyd.

(1) Aus d. Verhandl. d. naturhist. Ver. d. Rheinlande u. Westphalens v. 4. November 1857 in Jahrb. Min. 1858, 819. — (2) Jahrb. Min. 1858, 801. — (3) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. Rheinlande u. Westphalens XV, S. CI; Jahrb. Min. 1858, 828. — (4) Pogg. Ann. CV, 147; Jahrb. Min. 1859, 288. — (5) Pogg. Ann. CV, 147; Jahrb. Min. 1859, 188.

Im Bohnerz von Mardorf bei Homberg in Kurhessen fand Giesecke (1) : (Bohnerz.)

Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	X *)	Summe
69,27	7,81	1,50	0,27	0,92	0,66	14,06	5,87	100,36

*) Unlöslicher Rückstand. — Auch Spuren von Molybdän und Phosphorsäure sind darin enthalten.

F. Field (2) untersuchte ein in Chili häufig vorkommendes, dort als *Metal de carbon* benanntes, der Steinkohle ähnliches glänzend-schwarzes Mineral. Er fand *a* in einem Stück aus einer Grube in der Provinz Coquimbo, *b* bei einer ungefähren Analyse eines Stücks aus einer Grube bei Jambillos in derselben Provinz : (Kupfermanganerz.)

	MnO_2	CuO	SiO_3	Fe_2O_3	HO	CaO, CO_2	Summe
a	40,28	24,71	18,90	0,23	15,52	—	99,64
b	18,2	6,5	16,6 *)	24,6	4,8	28,0	98,7

*) Kieselsäure u. a. Unlösliches.

Dechen (3) machte Mittheilung über liniengrofse Olivinkrystalle, welche sich an dem unteren Rande des gufseisernen Mantels des Gas-Fanges auf der Gicht des Hohofens von Mühlhofen (zur Sayner-Hütte gehörend) gebildet hatten. (Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Olivin.)

Reufs (4) beschrieb ein derbes, verschwindend-körnig zusammengesetztes Mineral aus dem körnigen Kalkstein von Oberrochlitz in Böhmen, welches unter dem Mikroscop deutliche krystallinische Structur zeigt, fast schneeweifs ist (stellenweise lichtgrüne Färbung rührt von beigemengtem Allophan, Kieselkupfer und erdigem Malachit her), das spec. Gew. 3,398, die Härte zwischen 5,5 und 6,0 und bei Payr's Analyse folgende Zusammensetzung ergab : (Augit. (Malakolith.))

SiO_3	CaO	MgO	FeO	MnO	Summe
55,03	20,72	15,71	4,84	3,16	99,46,

wonach dasselbe als ein Augit, eine weifse Varietät des Malakoliths zu betrachten ist.

(1) In der S. 643 angef. Dissertation; aus d. Studien d. Göttinger Vereins bergmännischer Freunde VII, 113 in Jahrb. Min. 1859, 296. — (2) Chem. Gaz. 1858, 104. — (3) Aus d. Verhandl. d. naturhist. Ver. d. Rheinlande u. Westphalens v. 2. December 1858 in Jahrb. Min. 1859, 288. — (4) Wien. Acad. Ber. XXV, 557; im Ausz. Jahrb. Min. 1859, 81.

Der [illegible] von [illegible] Diallagits [illegible] [illegible] Serpentin [illegible] [illegible]. [illegible] die [illegible] [illegible] 3,08 bis 3,13; [illegible] grasgrün [illegible]. Es wurde [illegible] die Zusammensetzung [illegible] des [illegible] Minerals im Mittel [illegible] [illegible], [illegible] des Diallagits, III [illegible] [illegible] Diallags [illegible] [illegible] Diallagits von [illegible]

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO u. CaO	MgO	CaO	HO	Summe
I	47,3	[illegible]	[illegible]	Spur	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
II	41,30	[illegible]	[illegible]	Spur	28,3	7,0	[illegible]	100,[illegible]
III	50,0	—	[illegible]	—	[illegible]	1,30	[illegible]	100,56

[illegible] (2) machte Mittheilungen über den [illegible] und seine Begleiter — Pyrgom, Epidot, Granat — [illegible] Vorkommen [illegible] [illegible] und ihre Bildungsweise, als Beitrag zur Beantwortung der [illegible] Fragen. Wir müssen bezüglich der allgemeineren Betrachtungen auf die Abhandlung selbst verweisen. Bezüglich des [illegible] wurden die die Form und Mischung betreffenden Resultate von [illegible] Untersuchung bereits im Jahresber. f. 1854, [illegible], bezüglich des begleitenden Epidots im Jahresber. f. 1855, 132 mitgetheilt; bezüglich des Granats vgl. S. [illegible] dieses Berichts. Der Pyrgom von [illegible] zeigt die Flächen $\infty P . - P . - P . - 2P . - 3P$, ist [illegible] grün bis schwarzgrün, durchscheinend, auf allen Flächen glasglänzend, und ergab bei R. Richter's Analyse:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe
51,71	4,18	7,37	Spur	18,35	17,40	98,77

der Formel $3RO, 2SiO_3$ entsprechend, wo Scheerer Vertretung eines Theils der Kieselsäure durch Thonerde im Verhältniss $2SiO_3$ durch $3Al_2O_3$ annimmt.

Hessenkamp (3) beschrieb Hornblendekrystalle vom Pfer[illegible]kopf in der Rhön, in welche kleinere Augitkrystalle

(1) Aus Logan's Rep. geol. Canada 1857, 469 in Sill. Am. J. [2] XXV, 411. — (2) Berichte d. math.-phys. Classe der sächsischen Gesellsch. d. Wissensch. 1858, 91; im Ausz. Jahrb. Min. 1859, 214. — (3) Aus d. Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg IX in Jahrb. Min. 1859, 297.

eingewachsen sind, ähnlich dem von Blum beschriebenen Vorkommen von Czerlochin in Böhmen. Augit u. Hornblende.

Rammelsberg (1) hat umfassende Untersuchungen über die krystallographischen und chemischen Beziehungen von Augit und Hornblende, sowie von verwandten Mineralien veröffentlicht. Wir heben hier die wichtigsten Resultate dieser Arbeit hervor, die namentlich für die Hornblenden eine andere Zusammensetzung, als die bisher gewöhnlich angenommene, kennen lehrt, und in welcher genauer bestimmt wurde, dafs das Eisen in den dunkelen thonerdehaltigen Augiten und Hornblenden sowohl als Oxydul wie auch als Oxyd enthalten ist und welches die Mengenverhältnisse dieser beiden Oxydationsstufen des Eisens sind.

Rammelsberg zeigt, dafs Wollastonit, Babingtonit und Rhodonit (Pajsbergit) mit Augit isomorph sind (2). Breithaupt's (3) Edenit, ein in kleinen farblosen Krystallen vorkommendes Mineral von Edenville, Orange-County, New-York, ist nach Dauber's Messungen und Rammelsberg's Analyse eine thonerdehaltige Hornblende (Dauber fand $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 124^0 22'$, $+ P : + P = 149^0 19'$; die Spaltbarkeit ist deutlich parallel ∞P). Die Bezeichnung Aegyrin läfst Rammelsberg dem augitartigen Mineral von Brevig (4), an welchem $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 86$ bis 87^0; er fand die Spaltbarbeit parallel ∞P ziemlich vollkommen.

(1) Pogg. Ann. CIII, 273, 435; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1858, 133; Chem. Centr. 1858, 338, 353; J. pr. Chem. LXXIII, 418; Sill. Am. J. [2] XXVI, 351; Ann. min. [5] XIV, 1; die allgemeineren Resultate auch Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 22; Jahrb. Min. 1858, 688 u. 697; Instit. 1858, 225. — (2) Dana (Sill. Am. J. [2] XXVI, 351) erinnert an seinen früheren Nachweis dieses Isomorphismus; vgl. Jahresber. f. 1853, 796 u. f. 1855, 929 f. — (3) Lehrb. d. Min. III, 550. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 712; f. 1858, 797.

Augit u. Hornblende

Alle Glieder der Augit- und Hornblendegruppe theilt Rammelsberg in vier Abtheilungen : *A* thonerde- und eisenoxydfreie; *B* thonerdefreie, eisenoxydhaltige; *C* thonerde- und eisenoxydhaltige; *D* eisenoxydfreie, thonerdehaltige Silicate. Die thonerdehaltigen Mineralien enthalten sämmtlich Alkalien.

Aus der Gruppe *A*, welche Silicate von Basen RO einschliefst, mit keinem oder nur unwesentlichem Gehalt an Oxyden R_2O_3, untersuchte Rammelsberg *I* weifsen Augit (Malakolith) von Retzbanya; ferner von Mineralien mit Hornblendestructur : *II* Tremolit vom St. Gotthardt (strahlige, farblose und durchsichtige, deutlich nach dem Hornblendeprisma spaltbare Krystalle von 2,930 spec. Gew.); *III* durchscheinenden feinstrahligen gelblich-weifsen Tremolit aus Schweden (spec. Gew. 2,930); *IV* weifsen strahligen Tremolit von Gouverneur, St. Lawrence-County, New-York (spec. Gew. 3,00); *V* grünlich-weifsen faserigen Tremolit von der Insel Maneetsok in Grönland (spec. Gew. 3,004); *VI* grünen durchsichtigen krystallisirten Strahlstein vom Greiner im Zillerthal (spec. Gew. 3,067); *VII* graugrünen Strahlstein von Arendal (in grofsen, grün durchscheinenden Krystallen, von 3,026 spec. Gew.). Er fand darin :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	X *)	Summe
I :	56,03	—	1,38	17,36	25,06	—	99,82
II :	57,72	—	Spur	27,45	13,95	0,33	99,45
	58,38	—	Spur	26,90	13,86	0,34	99,48
	58,25	—	Spur	27,33 **)	14,03	0,39	100,00
III :	58,87	1,77	Spur	28,19	11,00	0,18	100,01
IV :	57,40	0,38	1,36	25,69	13,89	0,40	99,12
Va †) :	54,71	—	2,41	23,92	15,06	3,33	99,43
Vb ††) :	56,60	—	2,48	24,74	15,58	—	99,40
VI :	55,50	—	6,25	22,56	13,46	1,29	99,06
VII :	56,77	0,97	5,88	21,48	13,56	2,20	100,86

*) Glühverlust. — **) aus der Differenz bestimmt. — †) Direct gefunden. — ††) Nach Abrechnung des Glühverlustes.

Das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in den Basen und der Kieselsäure ist in den Tremoliten und Strahlsteinen

stets sehr nahe = 2 : 1 (in *II* wie 2,03-2,09, in *III* wie 2,00, in *IV* wie 2,02, in *V* wie 1,97, in *VI* wie 2,02, in *VII* wie 2,07 zu 1), also wie im Augit. Die hellen Hornblenden sind also Bisilicate, gleich den Augiten; beide Mineralien sind isomorph bei analoger chemischer Zusammensetzung. Der Diopsit ist $3CaO, 2SiO_3 + 3MgO, 2SiO_3$; der Tremolit ist hingegen $3CaO, 2SiO_3 + 3(3MgO, 2SiO_3)$ und die letztere Zusammensetzung kommt auch dem Strahlstein zu, nur dafs in diesem noch etwas mehr Eisenoxydul, als in dem Tremolit, an der Stelle von Magnesia enthalten ist. Rammelsberg erörtert, wie nur die Mangelhaftigkeit der älteren Analysen diese einfachen Beziehungen des Tremolits und Strahlsteins zu dem Augit übersehen lassen konnte. Dem Anthophyllit giebt er die Formel : $3FeO, 2SiO_3 + 3(3MgO, 2SiO_3)$. Augit u. Hornblende.

Aus der Gruppe *B*, deren Glieder von Oxyden R_2O_3 im Wesentlichen nur Eisenoxyd, keine Thonerde enthalten, untersuchte Rammelsberg von Mineralien mit Augitstructur : *I* Akmit (spec. Gew. 3,530), *II* Aegyrin (spec. Gew. 3,578), *III* Babingtonit (spec. Gew. 3,366), und von Mineralien mit Hornblendestructur *IV* Arfvedsonit (spec. Gew. 3,589). Er fand darin :

	TiO_2	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	NaO	KO	X*)	Summe
I	1,11	51,66	—	28,28	5,28	0,69	—	—	12,46	0,43	0,39	100,25
II	—	50,25	1,22	22,07	8,80	1,40	1,28	5,97	9,29	0,94	—	100,72
III	—	51,22	—	11,00	10,26	7,91	0,77	19,32	—	—	0,44	100,92
IV	—	51,22	—	23,75	7,80	1,12	0,90	2,08	10,58	0,68	0,16	98,29

*) Glühverlust.

Das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in den Basen RO, dem Eisenoxyd und der Kieselsäure ist nach Analyse *I* im Akmit = 1 : 1,85 : 5,86 oder = 1 : 2 : 6; Rammelsberg betrachtet hiernach auch den Akmit als aus Bisilicaten bestehend, als $3(NaO, FeO), 2SiO_3 + 2(Fe_2O_3, 2SiO_3)$. Im Aegyrin ist nach *II* das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO, Fe_2O_3 und SiO_3 wie 1,04 : 1 : 4,03 oder wie 1 : 1 : 4, und Rammelsberg giebt hiernach die Formel $3(FeO, CaO, NaO), 2SiO_3 + Fe_2O_3, 2SiO_3$. Im

Augit u. Hornblende. Babingtonit ist nach *III* das Verhältniſs der Sauerstoffgehalte in RO, Fe_2O_3 und SiO_3 wie 3,0 : 1 : 8,0; diesem Mineral kommt die Formel $3[3(CaO, MnO, FeO), 2SiO_3]$ + Fe_2O_3, $2SiO_3$ zu. Im Arfvedsonit endlich ist nach *IV* das Verhältniſs der Sauerstoffgehalte in RO, Fe_2O_3 und SiO_3 wie 1 : 1,41 : 4,62 oder wie 1 : 1,5 : 5, und es besteht also auch der Arfvedsonit, wie die drei vorhergehenden Mineralien, aus Bisilicaten, mit der Formel $2[3(FeO, NaO), 2SiO_3] + 3(Fe_2O_3, 2SiO_3)$. Für die vier Mineralien läſst sich die allgemeine Formel : $m(3RO, 2SiO_3) + n(Fe_2O_3, 2SiO_3)$ aufstellen, und Rammelsberg betrachtet es hiernach als offenbar, daſs das Bisilicat von RO als mit dem Bisilicat von Eisenoxyd isomorph zu betrachten sei.

Aus der Gruppe *C*, deren Glieder Thonerde und Eisenoxyd enthalten, untersuchte Rammelsberg von Augiten: *I* den Augit von den Monti rossi bei Nicolosi am Aetna (kleine schwarze lose Krystalle; Pulver grau; spec. Gew. 3,376), *II* von Härtlingen im Westerwald (spec. Gew. 3,380), *III* von Schima in Böhmen (schwarze, vollkommen ausgebildete Krystalle, an dünnen Kanten grün durchscheinend; Pulver grau; spec. Gew. 3,361), *IV* vom Laacher See (scharf ausgebildete Krystalle; Pulver grau; spec. Gew. 3,348); für diese wurde gefunden :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	X*)	Summe
I :	47,38	5,52	3,85	7,89	0,10	15,26	19,10	0,43	99,53
II :	47,52	8,13	5,83	7,77	0,40	12,76	18,25	—	100,66
III :	51,12	3,38	0,95	5,45	2,63	12,82	23,54	—	99,89
IV :	50,03	3,72	2,36	6,65	0,15	13,48	22,85	—	99,24

*) Glühverlust.

Von Hornblenden folgende hellgefärbte eisenarme : *I* den s. g. Edenit von Edenville (vgl. S. 693; spec. Gew. 3,059), *II* grünen Pargasit von Pargas in Finnland (spec. Gew. 3,104), *III* bläulichgraue Hornblende von Monroe, Orange-County, New-York (Pulver hellgrau; spec. Gew. 3,123), *IV* grüne Hornblende (Carinthin) von der Saualpe in Kärnthen (Winkel der sehr glatten Spaltungsflächen = 124°8-12'; Pulver grünlichgrau; spec. Gew. 3,102), und folgende

schwarze eisenreiche : *V* grünschwarze, vollkommen spaltbare Hornblende von Konschekowskoi Kamen bei Bogoslowsk am Ural (spec. Gew. 3,214), *VI* schwarze Hornblende von Pargas in Finnland (Pulver grau; spec. Gew. 3,215), *VII* ganz schwarze, nur in den dünnsten Splittern grün durchscheinende Hornblende von Arendal (spec. Gew. 3,276), *VIII* rein schwarze Hornblende von Filipstad in Wermland (Pulver grün; spec. Gew. 3,278), *IX* schwarze Hornblende von Brevig (Winkel der glänzenden Spaltungsflächen = 124°25′; spec. Gew. 3,428), *X* schwarze Hornblende von Frederiksvärn in Norwegen (Pulver graugrün; spec. Gew. 3,287; zweierlei Probestücke wurden untersucht), *XI* schwarze Hornblende vom Vesuv (spec. Gew. 3,282), *XII* Hornblende von Härtlingen im Westerwald (Pulver bräunlich; spec. Gew. 3,270), *XIII* Hornblende von Cernosin in Böhmen (Pulver bräunlich; spec. Gew. 3,225), *XIV* schwarze Hornblende von Honnef im Siebengebirge (Pulver bräunlich, ins Grüne ziehend; spec. Gew. 3,277), *XV* Hornblende vom Stenzelberg im Siebengebirg (spec. Gew. 3,266); in diesen Hornblenden wurde gefunden : Augit u. Hornblende.

	TiO_2	Fl	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	NaO	KO	X *)	Summe
I	—	—	51,67	5,75	2,86	—	—	23,37	12,42	0,75	0,84	0,46	98,12
II	—	2,76	46,12	7,56	Spur	2,27	—	21,22	13,70	2,48	1,29	1,10	98,50
III	—	—	45,93	12,37	Spur	4,55	0,34	21,12	12,22	2,24	0,98	0,59	100,34
IV	—	0,21	49,33	12,72	1,72	4,63	—	17,44	9,91	2,25	0,63	0,29	99,13
V	1,01	0,25	44,24	8,85	5,13	11,80	—	13,46	10,82	2,08	0,24	0,39	98,27
VI	Spur	1,70	41,26	11,92	4,83	9,92	Spur	13,49	11,95	1,44	2,70	0,52	99,73
VII	—	—	43,18	10,01	6,97	14,48	0,29	9,48	11,20	2,16	1,30	0,37	99,44
VIII	—	—	37,84	12,05	4,37	12,38	0,68	12,16	14,01	0,75	2,63	0,80	97,67
IX	1,01	—	42,27	6,31	6,62	21,72	1,13	3,62	9,68	3,14	2,65	0,48	98,63
X a	0,80	—	40,00	8,00	10,10	11,04	1,03	11,51	10,26	2,72	2,53	0,60	98,59
X b	1,07	—	40,00	7,37	10,45	13,38	1,85	7,51	11,28			0,54	
XI	—	—	39,62	14,20	6,00	11,03	0,30	10,72	12,62	0,55	3,37	0,87	98,78
XII	1,01	—	42,52	11,00	8,30	9,12	—	13,45	12,25	1,71	1,92	—	101,28
XIII	0,80	—	40,95	14,31	5,81	7,18	—	14,06	12,55	1,64	1,54	0,26	99,10
XIV	1,53	—	41,01	13,04	5,38	10,75	—	13,48	9,31	1,26	1,79	0,79	98,84
XV	0,19	—	38,62	14,92	10,28	7,67	0,24	11,32	12,65	1,12	2,18	0,48	99,67

*) Glühverlust.

Rammelsberg vergleicht die Sauerstoffgehalte der Basen überhaupt und der Kieselsäure; der Basen RO, der

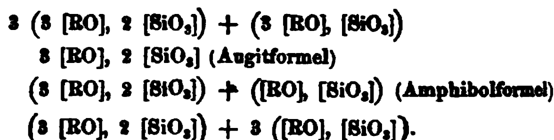
Augit u. Hornblende. Basen R_2O_3 und der Kieselsäure; der Basen RO einerseits und der Basen R_2O_3 und der Kieselsäure andererseits; der Basen RO und des Eisenoxyds einerseits und der Thonerde und der Kieselsäure andererseits. Die letzte Betrachtungsweise erscheint ihm als die richtige; er findet, daſs unter Annahme der Thonerde als Säure, des Eisenoxyds als Basis, und allein unter dieser Annahme, die thonerdehaltigen Augite und Hornblenden ebenso Bisilicate (und Bialuminate) sind, wie alle übrigen Augite und Hornblenden. Speciell aus den vorhergehenden Analysen ergiebt sich der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure und der Thonerde zusammen, wenn der aller übrigen Basen = 1 gesetzt wird, bei den Augiten aus *I* = 1,78, aus *II* = 2,06, aus *III* = 2,03, aus *IV* = 2,06; bei den Hornblenden aus *I* = 2,09, aus *II* = 2,00, aus *III* = 2,15, aus *IV* = 2,62, aus *V* = 2,02, aus *VI* = 2,03, aus *VII* = 2,06, aus *VIII* = 1,85, aus *IX* = 2,00, aus *Xa* = 1,70, aus *Xb* = 1,75, aus *XI* = 2,20, aus *XII* = 1,93, aus *XIII* = 2,11, aus *XIV* = 2,16, aus *XV* = 1,99. Die Hornblenden sind, wie die Augite, Bisilicate; in den thonerdehaltigen Species und Varietäten dieser Mineralien ist ein Theil der Kieselsäure durch Thonerde ersetzt. Bezüglich der beiden von diesem Zusammensetzungsverhältniſs sich am meisten entfernenden Hornblenden, dem Carinthin von der Saualpe (*IV*) und der Hornblende von Frederiksvärn (*X*) nimmt Rammelsberg an, in ersterem sei auch ein Theil der Thonerde den Basen zuzurechnen, und für die letztere sei es zweifelhaft, ob sie frei von Beimengungen und noch frisch sei. Die bisherige Angabe eines gröſseren Säuregehalts in den Hornblenden oder die Annahme eines Trisilicats in ihnen beruht auf der Unvollkommenheit der früheren Analysen. Der chemische Unterschied zwischen thonerdehaltigen Augiten und thonerdehaltigen Hornblenden liegt darin, daſs erstere einmal weniger Thonerde (meist 4 bis 6 pC.) oder Aluminate und mehr Kalk (meist 18 bis 24 pC.) enthalten; in den thonerdehaltigen Hornblenden erhebt sich der Kalk nie

über 14 pC. und diese Zahl bezeichnet zugleich das Maximum der Thonerde. Augit u. Hornblende.

Bezüglich der Gruppe *D*,* welche für eisenoxydfreie, thonerdehaltige Silicate aufgestellt wurde, erinnert Rammelsberg, dafs man als hierhergehöriges Mineral einzig den Spodumen kennt, für welchen der Isomorphismus mit Augit und die Zusammensetzung als ein Bisilicat von Lithion, Natron und Thonerde (worin die letztere als Basis fungirt) nachgewiesen ist (1).

Gegen die von Rammelsberg aufgestellte Ansicht, sämmtlichen hornblendeartigen Mineralien komme die Augitformel zu und es sei in ihnen Fe_2O_3 als isomorph mit 3 RO, Al_2O_3 als isomorph mit SiO_3 zu betrachten, erhebt Scheerer (2) Bedenken. Er findet, dafs bei weitem die meisten der von Rammelsberg untersuchten hornblendeartigen Mineralien das dieser Ansicht entsprechende Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO und Fe_2O_3 einerseits und SiO_3 und Al_2O_3 andererseits = 1 : 2 nicht genau genug ergeben, und dafs es sogar nur sehr wenige thun, wenn man die Fälle ausscheidet, wo ein erheblicher Glühverlust und Verlust bei der Analyse sich zeigte. Scheerer kommt, den Glühverlust und den 0,75 pC. übersteigenden Verlust bei der Analyse = Wasser setzend, und in Anwendung seiner Ansichten über polymeren Isomorphismus mit [SiO_3] die Kieselsäure, wovon ein Theil durch Basen R_2O_3 (im Verhältnifs 2 SiO_3 durch 3 R_2O_3), und mit [RO] die Basen, wovon ein Theil durch Wasser (im Verhältnifs RO durch 3 HO) vertreten, bezeichnend, zu dem Resultate, dafs die Strahlsteine und Hornblenden in vier Klassen zu bringen sind, deren Formeln :

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 857 f.; f. 1853, 804. — (2) Berichte d. math.-phys. Klasse d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1858, 109; Pogg. Ann. CV, 598.



$$3\,(3\,[RO],\,2\,[SiO_3]) + (3\,[RO],\,[SiO_3])$$
$$3\,[RO],\,2\,[SiO_3]\ \text{(Augitformel)}$$
$$(3\,[RO],\,2\,[SiO_3]) + ([RO],\,[SiO_3])\ \text{(Amphibolformel)}$$
$$(3\,[RO],\,2\,[SiO_3]) + 3\,([RO],\,[SiO_3]).$$

und er betrachtet selbst Rammelsberg's Untersuchungen über die augit- und hornblendeartigen Mineralien als vielfache Beiträge zur näheren Kenntnifs des polymeren Isomorphismus liefernd und als die Ansichten über diese Mineralien bestätigend, welche er in seinen Untersuchungen über Paramorphismus (1) entwickelt.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3 u. RO. Euklas.

Kokscharow (2) fand unter Mineralien von einer Goldseife im südlichen Ural, im Lande der Orenburg'schen Kosaken in der Gegend des Flusses Sanarka, auch einige schöne Euklas-Krystalle. Die von ihm an diesen Krystallen gefundenen Flächen sind, bezogen auf die von Schabus (3) gewählte Grundform des Euklases : $+P$, $-P$, $+(2P2)$, $-(2P2)$, $+(3P3)$, $-(4P4)$, $+(3P^3/_2)$, $(P\infty)$, $(2P\infty)$, $(3P\infty)$, $(4P\infty)$, $(6P\infty)$, $^1/_2P\infty$, ∞P, $(\infty P2)$, $\infty P9$. Kokscharow macht auf die Aehnlichkeit der Gegend, wo der Euklas mit Topas u. a. vorkommt, bezüglich des Mineralvorkommens mit dem Diamantendistricte Brasiliens aufmerksam. Dasselbe thut R. Hermann (4), welcher als Fundstätte des Euklases genauer die Kammeno-Pawlowskaja-Goldseife angiebt und die das Gold in jener Gegend begleitenden Mineralien zusammenstellt.

Epidot.

Scheerer (5) hat sich gegen die von Hermann (6) wiederholte Behauptung, dafs die Epidote Eisenoxydul enthalten, ausgesprochen, ebenso gegen Hermann's Ansicht,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 872 f. — (2) Petersb. Acad. Bull. XVI, 284; Pogg. Ann. CIII, 347; Chem. Centr. 1858, 447. — (3) Jahresber. f. 1852, 855. — (4) Bull. de la soc. des naturalistes de Moscou, 1858, 93; J. pr. Chem. LXXIII, 214; Jahrb. Min. 1858, 685. — (5) Berichte d. math.-phys. Klasse d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1858, 165; J. pr. Chem. LXXV, 167. — (6) In der Jahresber. f. 1857, 666 angef. Abhandl.

dafs die Idokrase im Allgemeinen Eisenoxydul enthalten, und gegen die Betrachtung der Constitution dieser Mineralien, wie sie Hermann vom Standpunkt der Heteromerie aus versucht hat (1); ferner dagegen, dafs Rammelsberg bei seiner Untersuchung der Zoisite (2) den Wassergehalt derselben als einen nicht ursprünglichen betrachtete und nicht in Rechnung zog.

Hessenberg (3) fand, bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen von Epidotkrystallen (4), an Krystallen von Ala als neue Flächen $+(2P2)$, $+ 3P^3/_2$, $- 5P^5/_2$.

B. Silliman d. j. (5) hatte ein Mineral von Unionville in Pensylvanien als Unionit bezeichnet, welches später von Smith u. Brush (6) für Oligoklas erklärt wurde, auf Grund der Untersuchung eines Minerals von Unionville, das indessen wesentlich andere Eigenschaften zeigte, als die von Silliman für den Unionit ursprünglich angegebenen (7). Brush fand jetzt (8) bei der Untersuchung des Originalexemplars von Unionit in Silliman's Sammlung das Mineral vom Oligoklas ganz verschieden, und an ihm wesentlich die von Silliman dafür angegebenen Eigenschaften (das spec. Gew. bestimmte er zu 3,299); die Zusammensetzung ermittelte er: (Unionit.)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Glühverlust
40,61	33,44	0,49	24,13	Spur	2,22.

Das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO, R_2O_3 und SiO_3 ist das des Epidots; die Zusammensetzung stimmt nahe mit Rammelsberg's (9) Analysen von Zoisit, und auch die physikalischen Eigenschaften des Unionits sind die des Zoisits. Der Unionit ist ein sehr reiner Kalk-Epidot.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 666 f. — (2) Jahresber. f. 1856, 849. — (3) In der S. 689 angef. Abhandl., 252. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1856, 849. — (5) Jahresber. f. 1849, 762. — (6) Jahresber. f. 1853, 808 f. — (7) Wie in dem Jahresber. f. 1853, 809 auch hervorgehoben wurde. — (8) Sill. Am. J. [2] XXVI, 69; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 456. — (9) Jahresber. f. 1856, 849 f.

[illegible] T. S. Hunt (1) [illegible]

Hessenberg (2) [illegible] Fläche [illegible]

Ueber das Vorkommen von Krystallen, welche [illegible] W. E. H[illegible] (3) Mittheilungen gemacht.

Hessenberg (4) [illegible] Pfitsch, an welchem [illegible] vorkommen.

In dem [illegible] Granat, welcher auf Monte Agiolo [illegible] vorkommt, [illegible] mittheilt:

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	Summe
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Ein gelblich- oder grünlichweisser derber Granat kommt nach T. S. Hunt (6), [illegible] mit [illegible] im nördlichen Theil der Green-Mountains in Canada vor; er ist schwach wachsglänzend, von Härte [illegible] spec. Gew. [illegible] Ein Stück vom spec. Gew. [illegible] von Orford ergab:

SiO₂	Al₂O₃	CaO	MgO	[illegible]	[illegible]	[illegible]*	Summe
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

* Glühverlust.

Ueber das Vorkommen von [illegible] Essex-County, New-York, hat W. P. [illegible] (7) Mittheilungen gemacht.

(1) Sill. Am. J. [illegible]; Phil. Mag. [illegible]; vgl. Phil. Mag. [illegible] — (2) In der S. [illegible] angef. Abhandl. [illegible] — (3) Phil. Mag. [illegible] — (4) In der S. [illegible] angef. Abhandl. — (5) In der S. [illegible] angef. Abhandl. — (6) Aus Logan's Geology of Canada [illegible] Sill. Am. J. [illegible] — (7) Sill. Am. J. [illegible]

Die Zusammensetzung des Orthits von Suontaka in Finnland soll, im Mittel aus vier Analysen von Mendelejef, sein (1):

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	CeO	YO	HO
48,0	2,4	34,8	9,8	3,8	1,5	0,7

An zwei Adularstufen, angeblich vom Gotthardt, fand Hessenberg (2) — 5 P∞, nicht — 2 P∞. Feldspathe: Orthoklas.

Smith u. Brush hatten früher (3) mitgetheilt, dafs der Danburit bei Danbury in Connecticut sowohl mit Orthoklas als mit Oligoklas vorkommt. Der in den jetzt wieder eröffneten Gruben ist, wie Brush nun (4) angiebt, vorzugsweise Orthoklas; G. F. Barker fand dafür das spec. Gew. 2,58 und die Zusammensetzung:

SiO_3	Al_2O_3	CaO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
64,25	18,80	1,20	12,44	2,40	0,30	99,39.

Ueber neugebildete Sanidinkrystalle in Folge von Gesteinsverwitterung, aus anstehenden Thonen von Tanhof und vom Buschberge bei Zwickau, hat Jenzsch (5) Mittheilungen gemacht. (Sanidin.)

Breithaupt (6) giebt folgende Winkel für einen grünen triklinometrischen Feldspath-(Mikroklin-)krystall von Kangerdluarsuk in Grönland, der hier mit Sodalith und Eudyalyt vorkommt: $0P : \infty\check{P}\infty = 90^0 22'$ u. $89^0 38'$, $0P : \infty P = 113^0 10'$ u. $112^0 9'$, $0P : \infty\bar{P}\infty = 129^0 34'$, $\infty\check{P}\infty : P = 119^0 13'$ u. $121^0 43'$, $\infty P : \infty P = 119^0 4'$; Utendörfer (7) fand darin: (Mikroklin.)

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO
66,9	17,8	0,5	0,6	Spur	8,3	6,5

(1) Aus d. Verhandl. d. mineral. Gesellsch. zu St. Petersburg 1854, 234 in Jahrb. Min. 1858, 567. — (2) In der S. 689 angef. Abhandl., 248. — (3) Jahresber. f. 1853, 807 f. — (4) Sill. Am. J. [2] XXVI, 70; in Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 456. — (5) Pogg. Ann. CV, 618. — (6) Aus d. Berg- u. Hüttenmännischen Zeitung XVII, 11 in Sill. Am. J. [2] XXVI, 355. — (7) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeit. XVII, 12 in Sill. Am. J. [2] XXVI, 355.

(Mikroklin.) Das spec. Gew. ist = 2,582 bis 2,599. In dem norwegischen Zirkonsyenit kommt der Mikroklin zusammen mit Sodalith und Eukolit vor; Utendörfer (1) fand darin :

$68,16\ SiO_3$; $20,50\ Al_2O_3$; $6,62\ KO$; $4,72\ NaO$.

Bergemann (2) untersuchte das feldspathartige Gestein, welches im Zirkonsyenit von Frederiksvärn aufser den Hauptbestandtheilen, Hornblende und Orthoklas, als Gemengtheil vorkommt; es bildet die gelblichen, oft bräunlichen Theile dieses Syenits, enthält die gröfsere Menge der fremden Einschlüsse, zeigt blätterigen Bruch, ist stark glänzend auf der Hauptspaltungsfläche, matter dagegen auf der zweiten. Es ist nur an den Kanten der dünnsten Splitter schmelzbar, unter nur geringer Farbenveränderung; vor dem Löthrohr zeigt es gegen Flufsmittel das Verhalten des Feldspaths und die Anzeigen eines geringen Eisengehaltes; das spec. Gew. wurde im Mittel = 2,726 gefunden. Sorgfältig ausgesuchtes Material ergab die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	KO	NaO	MgO	CaO	X*)	Summe
61,85	16,45	1,90	5,08	3,78	7,50	1,48	0,46	1,04	99,54

*) Glühverlust. — Es sind auch Spuren von Phosphorsäure und Mangan darin enthalten. Dem Ceroxyd war auch Lanthan- und Didymoxyd beigemischt.

Das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in den Basen RO und R_2O_3 und der Kieselsäure ist = 1 : 2,4 : 8,53. Dafür, das Verhältnifs 1 : 3 : 9 anzunehmen und diesen Theil des Zirkonsyenits als Oligoklasmasse zu betrachten, ist indessen Bergemann nicht, da die Hauptspaltungsfläche keine Andeutung von Zwillingsbildung zeigt, und das Gestein von Säuren, wenn auch wenig, doch entschieden mehr als eigentlicher Oligoklas angegriffen wird. Er vermuthete, es mögen ihm leichter zersetzbare Verbindungen beigemengt sein. Bei längerem Digeriren mit wässeriger Salzsäure gab das geschlämmte Pulver an diese 8,8 pC.

(1) Aus d. Berg- u. Hüttenm. Zeit. XVII, 51 in Sill. Am. J. [2] XXVI, 356. — (2) Pogg. Ann. CV, 118; im Ausz. aus. d. Verhandl. der niederrheinischen Gesellsch. vom 5. Mai 1858 in Jahrb. Min. 1858, 577.

ab, nach Bergemann 2 pC. kohlens. Kalk und 6,8 pC. durch Eisen verunreinigter Ceritsubstanz oder einer zersetzten ähnlichen Verbindung (1); das rückständige, weder durch wässerige Säuren noch durch kochende Natronlauge weiter angreifbare Pulver zeigte die gelbliche Farbe nicht mehr; das spec. Gew. ergab sich nun = 2,632 und die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	MgO	CaO	KO	NaO	Summe
66,80	17,98	1,85	0,20	0,65	0,11	8,88	7,50	97,97

Bergemann glaubt, dafs längeres Digeriren mit concentrirterer Salzsäure das Eisen- und Ceroxyd vollständig entfernt haben würde und dafs diesem Theile des Zirkonsyenits im reinen Zustande das Sauerstoffverhältnifs für RO, R_2O_3 und SiO_3 = 1 : 3 : 12 zukomme, wonach derselbe ein sehr natronreicher Orthoklas wäre.

An einem einfachen Albitkrystall von Sterzing fand Hessenberg (2) u. a. die Fläche $^3/_2$ P'. Ferner gab er einen berichtigenden Zusatz zu seiner früheren Untersuchung (3) der Albit-Vierlinge vom Col du Bonhomme. Albit.

Vom Rath (4) theilt mit, dafs blätterige Krystallaggregate, welche einzelne Klüfte des Grünen Schiefers vom Oberhalbstein in Graubünden erfüllen und die er früher (5) für Oligoklas gehalten hatte, nach Desclabissac's Untersuchung Albit sind; die von Diesem ausgeführte Analyse ergab nämlich :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Verlust (Natron)
68,50	18,11	0,56	0,66	12,17

Vom Rath untersuchte *I* (6) den Oligoklas aus dem Juliergranit vom Albulaberge in Graubünden (derselbe bildet Oligoklas.

(1) Bergemann leitet aus seiner Analyse die procentische Zusammensetzung dieser in Salzsäure löslichen Substanz zu 22,14 SiO_3, 7,74 Fe_2O_3, 59,04 Ce_2O_3, 11,07 HO ab. — (2) In der S. 689 angef. Abhandl., 249. — (3) Jahresber. f. 1856, 858. — (4) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 207. — (5) Daselbst IX, 254; vgl. den Abschnitt über chem. Geologie in diesem Jahresbericht. — (6) Aus d. Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 226 in Kenngott's Uebersicht d. mineralog. Forsch. f. 1856 u. 1857, 108.

grünlichweifse, einige Linien grofse, an der Zwillingsstreifung auf 0P leicht zu erkennende Krystalle, hat das spec. Gew. 2,725, verliert bei starker Rothglühhitze 1,05 pC.; und *II* (1) einen derben Kalk-Oligoklas aus dem Diorit vom Piz-Rosag in Graubünden (spec. Gew. 2,835; Glühverlust 1,32) :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO
I :	62,01	21,15	2,61	8,92	0,75		
		21,17	2,47	8,14	0,81	4,38	5,94
II :	57,64	22,99	3,92	8,09	0,37	1,79	5,25

(Hyalophan.) Den Hyalophan (2) untersuchte, wie Kenngott (3) mittheilt, auch Stockar-Escher; bei Analyse *a* wurde das Mineral (dieses ergab das spec. Gew. 2,801) mit kohlens. Natron, bei *b* mit Flufssäure aufgeschlossen.

	SiO_3	Al_2O_3	BaO	CaO	MgO	KO	NaO	X*)
a	52,67	21,30	14,72	0,41	0,03			0,58
b	52,59†)	20,93	15,38	0,52	0,04	7,82	2,14	0,58

*) Glühverlust. — †) aus der Differenz bestimmt.

Kenngott berechnet hieraus die Formel eines baryt- und kalihaltigen Oligoklases : (BaO, KO), SiO_3 + Al_2O_3, 2 SiO_3.

Labrador. In Labrador aus dem Gabbro von Marmorera in Graubünden (spec. Gew. 2,840; Glühverlust 2,76 pC.) fand vom Rath (4) :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO
55,45	21,41	4,59	10,01	1,28		
	22,83	3,98	9,85	1,32	1,64	5,73

Der krystallisirte feldspathartige Gemengtheil des Melaphyr-Porphyrs vom Gänseschnabel bei Ilfeld (vgl. den

(1) Aus d. Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 259 in Kenngott's Uebersicht d. mineralog. Forsch. f. 1856 u. 1857, 109. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 946; f. 1856, 857. Hugard (Compt. rend. XLVI, 1262) hält den Hyalophan für identisch mit Adular. — (3) In seiner Uebersicht der Resultate mineralog. Forschungen in den Jahren 1856 u. 1857, 107. — (4) Aus d. Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 246 in Kenngott's Uebers. der mineralog. Forsch. f. 1856 u. 1857, 109.

Bericht über chem. Geologie) ergab bei Streng's (1) Untersuchung das spec. Gew. 2,72 und die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	X*)	Summe
53,11	27,27	2,53	7,47	0,91	1,08	5,09	2,38	99,84,

*) Glühverlust.

ist somit (das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO, R_2O_3 und SiO_3 ist = 1 : 2,8 : 6,1) Labrador.

Körniger Anorthit aus dem Diorit vom Konschekowskoi-Kamm bei Bogoslowsk im nördlichen Ural, ohne deutliche Krystallflächen, von 2,72 spec. Gew., gab in R. H. Scott's (2) Analyse : Anorthit.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
46,794	33,166	3,043	15,968	Spur	0,554	1,281	100,806

J. W. Mallet (3) beschrieb Schrötterit von den Fällen des Little-River am Sand-Mountain, Cherokee-County in Alabama. Das Mineral bildet einen mehr als halbzölligen, theilweise stalactitenförmigen Ueberzug auf dunkelem bituminösem Schiefer, gleicht zerbrochen arabischem Gummi, ist durchscheinend bis fast durchsichtig, von Härte 3,5 und 1,974 spec. Gew. Es ergab in zwei Analysen die Zusammensetzung : Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Schrötterit.

SiO_3	Al_2O_3	HO	ZnO	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Summe
10,35	46,80	41,12	0,74	Spur	Spur	0,83	99,84
10,72	46,16	41,07	0,79	Spur	Spur	0,77	99,51,

entsprechend der Formel $4Al_2O_3, SiO_3 + 20HO$, welche 2 HO mehr enthält, als die des Schrötterits von Freienstein in Steyermark nach Schrötter's Analysen (4). Mallet hält jedoch beide Mineralien für identisch.

G. J. Brush (5) analysirte s. g. Agalmatolith aus China (er war von weifser bis grünlichweifser Farbe, durchscheinend, ganz dicht, von Härte 3 und spec. Gew. 2,81) Pyrophyllit.

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 135. — (2) Phil. Mag. [4] XV, 518; Chem. Centr. 1858, 568; Jahrb. Min. 1859, 300. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVI, 79; J. pr. Chem. LXXV, 459. — (4) Baumgartner's Zeitschr. 1837, Hft. 4; J. pr. Chem. XI, 380. — (5) Sill. Am. J. [2] XXVI, 68; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 455.

mit den unter *A* angegebenen Resultaten. Er findet, daſs dieser s. g. Agalmatolith dichter Pyrophyllit ist, und erinnert, daſs schon früher Svanberg (1) in einer Anmerkung zu Sjögren's Untersuchung des Pyrophyllits von Westanå in Schonen (2), nach damals von ihm mitgetheilten Analysen s. g. Agalmatoliths durch Walmstedt darauf aufmerksam machte, daſs dieser Agalmatolith die Zusammensetzung des Pyrophyllits hat. Wir tragen unter *B*, *C*, *D* diese Analysen Walmstedt's hier nach:

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SnO_2	KO, NaO	[illegible]
A	65,95	28,97		0,22	—	—	0,25	[illegible]
B	65,96	28,58	0,09	0,18	0,15	—	—	[illegible]
C	66,38	27,95	[illegible]	0,13	0,06	—	—	[illegible]
D	65,65	28,79	0,28	0,23	Spur	Spur	—	[illegible]

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Orangit (Thorit).

Zschau (3) fand, wie er an Brush mittheilte, an den Orangitkrystallen quadratische Form, ∞P . P, mit Winkeln, die den am Zirkon vorkommenden ganz entsprechen (∞P : P = 132¼°, P : P in den Endkanten = 123¼°, in den Seitenkanten 84¼°); die Krystalle scheinen nach ∞P vollkommen, nach ∞P∞ weniger deutlich spaltbar zu sein. Zschau betrachtet den Orangit als quadratisch krystallisirend. Früher (4) war derselbe in Feldspathform gefunden und als eine Pseudomorphose nach Feldspath betrachtet worden.

Auerbachit.

Auerbachit nennt R. Hermann (5) ein in Kieselschiefer beim Hutor Masurenki in der Nähe des Dorfes Anatolia, District Alexandrowsk, Kreis Mariupol, Gouvernement Jekaterinoslaw, vorkommendes Mineral. Dasselbe findet sich stets in rundum ausgebildeten, senfkorn- bis erbsengroſsen quadratischen Krystallen, P mit Spuren von mP ($m > 1$) (mittelst des Anlegegoniometers fand Hermann P : P in

(1) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar for 1848, 111. — (2) Jahresber. f. 1849, 757; es wurde hier über diese Arbeit aus einer andern Quelle berichtet. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVI, 359. — (4) Jahresber. f. 1854, 836. — (5) Bull. de la soc. des naturalistes de Moscou 1858, 86; J. pr. Chem. LXXIII, 209; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 483; Jahrb. Min. 1859, 189.

den Seitenkanten = 86°30′, Auerbach diesen Winkel = 87°, P : P in den Endkanten = 121°; die Flächen spiegeln nicht genügend für Messungen mit dem Reflexionsgoniometer). Das Mineral ist bräunlich-grau, schwach-fettglänzend, von Härte 6,5 und spec. Gew. 4,06. Es schmilzt vor dem Löthrohr nicht, wird in der Boraxperle nur träge gelöst, fein gepulvert beim Schmelzen mit Kalihydrat vollständig aufgeschlossen. Es ergab :

42,91 SiO_3; 55,18 ZrO; 0,93 FeO; 0,95 Glühverlust (Summe 99,97),

wonach Hermann es als 4 ZrO, 3 SiO_3 und als vom Zirkon verschieden betrachtet. Dana (1) vermuthet, es möge doch ein veränderter Zirkon sein.

Plombiérit nennt Daubrée (2) ein Mineral neuerer Bildung, welches er zu Plombières, da wo das dortige heifse Mineralwasser auf Mörtel, der aus der Römerzeit herrührt, einwirkt, in Begleitung mehrerer Zeolithe fand (vgl. den Bericht über chemische Geologie). Der Plombiérit hat sich hier als eine gallertartige und warzige Masse abgesetzt, die an der Luft erhärtet, undurchsichtig und schneeweifs wird. Die Zusammensetzung ergab sich, nach dem Trocknen bei 100° : Plombiérit.

40,6 SiO_3; 34,1 CaO; 1,3 Al_2O_3; 23,2 HO*) (Summe 99,2),

*) mit Spuren von Kohlensäure.

wonach Daubrée den Plombiérit als verschieden vom Okenit und als CaO, SiO_2 + 2 HO betrachtet.

Hessenberg (3) hat die am Kieselzinkerz beobachteten Formen zusammengestellt und die Resultate seiner eigenen Untersuchungen an Krystallen vom Altenberg bei Aachen und von Raibel in Kärnthen mitgetheilt; an früher vorgekommenen Krystallen vom ersteren Fundort fand er, bezogen auf die von Rose angenommene und von Dauber beobachtete Grundform P (4), als neue Flächen $^5/_3\breve{P}\infty$, Zinkglas.

(1) Sill. Am. J. [2] XXVI, 347. — (2) Ann. min. [5] XIII, 244; im Ausz. Compt. rend. XLVI, 1088; Instit. 1858, 199. — (3) In der S. 689 angef. Abhandl., 262. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1854, 337.

$\infty \breve{P} 2$, $\infty \breve{P} \, ^9/_2$, an neuerdings vorgekommenen Krystallen das ebenerwähnte $^5/_2 \breve{P} \infty$ und aufserdem $^1/_3 \bar{P} \infty$.

C. Schnabel (1) fand für Kieselzinkerz von Cumillas bei Santander in Spanien, welches concentrisch-schalige und faserige Partieen bildet, weifs oder farblos, stark glänzend und oberflächlich gewöhnlich zu dichter oder erdiger Zinkblüthe verwittert ist, das spec. Gew. 3,42 und die Zusammensetzung :

ZnO	SiO_3	HO	Al_2O_3 u. Fe_2O_3	PO_5	Summe
66,25	23,74	8,34	1,08	Spur	99,41.

Kieselkupfer. P. Herter (2) beschrieb das Erzvorkommen in den krystallinischen Schiefern zu Ober- und Nieder-Rochlitz am Südabhange des Riesengebirges. Die hier auftretenden Kupfererze sind ausschliefslich (3) mehr oder weniger verunreinigter Kieselmalachit. Zwei häufiger vorkommende Varietäten, *a* eine grasgrüne und *b* eine himmelblaue, zeigten sich zusammengesetzt :

	SiO_3	CuO	PbO	ZnO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	Summe
a	43,93	16,12	1,73	7,43	2,00	4,45	5,56	10,07	9,23	100,52
b	42,43	29,37	5,05	0,50	1,54	0,33	9,85	2,08	8,61	99,77

(1) Pogg. Ann. CV, 146. Ueber die Lagerungsverhältnisse der Zinkerze bei Santander vgl. Rivière in Compt. rend. XLVII, 726; Instit. 1858, 377. — (2) Aus d. Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 371 in Jahrb. Min. 1858, 331. — (3) Als Seltenheit erschien auf einem Neste im Quarz eine Substanz, in welcher Herter eine neue Mineralspecies vermuthet. Sie ist derb, dunkelpistazienggrün bis leberbraun, auch unrein gelblichgrün, von starkem Pechglanz, fast muscheligem Bruch, sp. G. 2,991. Bei starker Rothglühhitze giebt sie im Kolben nur Wasser aus; in der Pincette schmilzt sie leicht und färbt sie die äufsere Flamme smaragdgrün; auf der Kohle mit Soda wird sie zu sprödem, dann Antimonoxyd-Beschlag gebendem Metallkorn reducirt. Die Analyse ergab :

SiO_3	SbO_5	AsO_5	CuO	PbO	AgO	FeO	CaO	MgO	Al_2O_3	HO	Summe
14,24	24,68	7,24	31,49	0,68	2,05	8,38	2,16	0,56	0,21	8,03	99,71.

Die Zusammensetzung ist aber schwankend und sinkt der Kupfergehalt namentlich in den lichteren und leberbraunen Varietäten bis auf 16 pC. Die Substanz entstand wohl durch Zersetzung von Fahlerz, von welchem sich Reste noch in der Mitte einzelner Stücke erkennen liefsen.

Für den Analcim von den Cyclopen hatte Sartorius von Waltershausen (1) 3,4 bis 5,5 pC. Kali angegeben. Rammelsberg (2) fand den Kaligehalt viel geringer; er analysirte *I a* den Analcim aus dem grauen doleritischen Gestein der Cyclopen-Inseln, *I b* den aus der s. g. Creta, einem gelbgrauen Thon, der wahrscheinlich durch Verwitterung jenes Dolerits entstand. Aufserdem führte er zwei Analysen (*II a* u. *b*) des halbdurchsichtigen Analcims von Wessela bei Aussig aus. Die Resultate waren : Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3 u. RO. Analcim.

	Sp. G.		SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO
I	2,288	*a*	55,22	23,14	0,25		12,19	1,52	
		b		23,61	0,21	0,12			8,11
II	2,262	*a*	56,22	22,22	Spur	—	12,10	1,45	8,38
		b	56,42	22,82	Spur	—	12,05		8,38

Ueber die als Analcim betrachteten Krystalle vom Eichberg bei Rothweil am Kaiserstuhl vgl. bei Pseudomorphosen.

H. How (3) fand Faröelith (4) in Trappgestein an der Fundy-Bay, in der Nähe des Fischerdorfes Port-George (Annapolis-County, Neu-Schottland). Das Mineral ergab die Härte 4,5, gelatinirt vor und nach dem Glühen vollständig bei Einwirkung von Salzsäure, und ergab in drei Analysen (*1* und *2* mit lufttrockenem, *3* mit über Schwefelsäure getrocknetem Material ausgeführt) : Faröelith.

	NaO	CaO	Al_2O_3	SiO_3	HO	Summe
1)	5,77	11,54	28,44	41,32	13,26	100,33
2)	4,38	11,40	30,00	41,20	13,20	100,18
3)	5,38	9,82	29,30	43,17	12,40	100,02,

entsprechend der von Heddle für den Faröelith aufgestellten Formel : (NaO, 2CaO), $2SiO_3 + 3(Al_2O_3, SiO_3) + 8HO$.

Den Faröelith begleitet am genannten Fundort Mesolith, welcher auch ohne den ersteren Zeolith in jener Gegend Mesolith.

(1) Jahresber. f. 1853, 820. — (2) Pogg. Ann. CV, 317; im Ausz. Jahrb. Min. 1859, 308. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVI, 30; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 460. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 675.

häufig und theilweise in grofsen Massen vorkommt. Die Structur ist gewöhnlich feinfaserig, strahlig; manchmal zeigt das Mineral etwas stärkere Säulen und ist dann fast durchsichtig. Drei Analysen des Minerals von verschiedenen Localitäten jener Gegend gaben (bei *1* u. *2* war es bei 100°, bei *3* über Schwefelsäure getrocknet) :

	NaO	CaO	Al_2O_3	SiO_3	HO	Summe
1)	5,21	9,63	25,92	46,84	12,11	99,79
2)	4,45*)	9,63	27,04	46,48	12,40	100,00
3)	5,68	9,55	26,68	46,71	11,42	100,04,

*) aus der Differenz.

in Uebereinstimmung mit Heddle's Formel : $(NaO, 2CaO), 2SiO_3 + 3(Al_2O_3, SiO_3) + 8HO$.

Epistilbit. Bei Margaretville, einige Meilen östlich von Port-George, kommt Epistilbit, Stilbit begleitend, im Trappgestein vor. Derselbe bildet kleine röthliche, fast oder ganz undurchsichtige rhombische Krystalle von der unter *1*) angegebenen Zusammensetzung; *2a* ist die Zusammensetzung eines Epistilbits von einer nicht genauer bekannten Localität in Neu-Schottland, der von beigemengtem Kalkspath nicht zu befreien war, und *2b* die Zusammensetzung desselben Minerals nach Abrechnung des kohlens. Kalks :

	NaO	KO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_3	HO	CO_2	Summe
1)	0,99	0,99	7,00	15,34	1,58	58,57	15,42	—	99,89
2a)	2,02	Spur	9,58	16,10*)	—	56,13	14,36	1,54	99,66
2b)	2,10	Spur	7,87	16,73*)	—	58,35	14,93	—	100,00

*) mit einer kleinen Menge Eisenoxyd.

der Formel $(NaO, 3CaO), 2SiO_3 + 4(Al_2O_3, 3SiO_3) + 20HO$ entsprechend.

Laumontit. Laumontit, welcher sich bei Port-George reichlich findet, ergab (das Mineral, dem Inneren einer dicken Masse entnommen, wurde lufttrocken analysirt) die Zusammensetzung: 12,07 CaO; 21,64 Al_2O_3; 51,43 SiO_3; 15,26 HO (Summe 100,44).

Mesotyp. Savit. Q. Sella (1) fand die Krystallform des Savits (2) nicht quadratisch sondern rhombisch (3), $\infty P : \infty P = 91^\circ$,

(1) Cimento VII, 225. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 873. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 868.

∞P : P = 116°35′, P : P in den Endkanten 143°10′ u. 142°38′, und ist geneigt, ihn als einen magnesiahaltigen Mesotyp zu betrachten.

Nach Descloizeaux (1) scheint der Faujasit auf das polarisirte Licht nicht in regelmäfsiger Weise einzuwirken, und somit dieses, ursprünglich als quadratisch krystallisirend beschriebene, Mineral dem regulären System anzugehören. Faujasit.

G. J. Brush (2) hat das von Shepard (3) als Chalcodit bezeichnete Mineral von Sterling bei Antwerp, Jefferson-County, New-York, untersucht. Shepard hatte das Mineral für ein wasserhaltiges Silicat von Eisenoxydul und Magnesia gehalten; eine von ihm später (4) mitgetheilte Analyse J. W. Mallet's hatte ergeben : Chalcodit.

SiO_3	FeO	Mn_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
39,77	40,84	Spur	8,52	5,98	1,97	5,51	102,59.

Brush unterscheidet zwei Varietäten dieses Minerals, eine in die Bronzefarbe ziehende grüne und eine mehr gelbe, in der Farbe dem Musivgold ähnliche (letztere konnte aus Mangel an Material nicht analysirt werden). Der Strich ist olivengrün bis gelb, die Härte = 1, das spec. Gew. = 2,76. Das Mineral kommt vor als ein dünner Ueberzug auf Eisenglanz, manchmal auch in Kalkspath eingewachsen; es bildet gewöhnlich sehr dünne glimmerartige Blättchen; in Einer Richtung ist es sehr deutlich spaltbar. Die Analysen der grünen Varietät ergaben :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO, KO	HO	Summe
1)	45,06	3,56	38,85 *)		Spur	Spur	4,45	Spur		
2)	45,51	3,68	38,61 *)		Spur	0,28	4,57	.	9,22	
3)			20,92	16,04						
4)			20,02	16,91						
5†)	45,29	3,62	20,47	16,47	Spur	0,28	4,56	Spur	9,22	99,91

*) Alles Eisen wurde als Oxyd bestimmt. — †) Im Mittel.

(1) In der S. 674 angef. Abhandl. — (2) Sill. Am. J. [2] XXV, 198; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 155. — (3) Jahresber. f. 1852, 865. — (4) Shepard's Mineralogy, 3. ed., S. III.

Brush giebt die Formel : $2(RO, SiO_3) + R_2O_3, SiO_3 + 3HO$. Er erörtert, dafs die Zusammensetzung dieses Minerals der des Stilpnomelans nahe kommt, und bemerkt, dafs eine neue Analyse des letzteren, mit besonderer Rücksicht auf die Oxydationsstufen des Eisens, nöthig ist, um über die Identität beider Mineralien entscheiden zu lassen.

Chloritartiges Mineral. In dem Melaphyr-Porphyr der Gegend von Ilfeld (vgl. den Bericht über chemische Geologie) kommt ein dunkelgrünes Mineral von nicht erkennbarer Krystallform vor, welches mit dem gleichfalls als Gemengtheil des Gesteins auftretenden krystallinischen Feldspath (Labrador; vgl. S. 706 f.) oft verwachsen, vielleicht aus ihm hervorgegangen ist. Es ist pistazien- bis dunkelschwarzgrün, von grünlichweifsem Strich, schwach glasglänzend, meistens aber matt, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, nicht magnetisch; es zeigt anscheinend Eine vorzugsweise Spaltungsrichtung, das spec. Gew. 3,00, die Härte 3 bis 4. Vor dem Löthrohr schmilzt es ziemlich leicht zu einem schwarzen, stark magnetischen Glase. Mit Salzsäure behandelt wird es entfärbt und löst es sich unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure vollständig auf. Aus dem Pulver des Melaphyr-Porphyrs vom Gänseschnabel bei Ilfeld ausgesuchte Stückchen dieses Minerals ergaben bei Streng's(1) Analyse *a* für das ganze untersuchte Material, *b* nach Abzug des unlöslichen Rückstands auf 100 berechnet:

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	X*)	Y**)	Summe
a	15,49	14,29	25,26	14,06	4,71	1,85	2,93	15,74	9,27	103,60
b	16,43	15,15	26,77	14,91	4,99	1,96	3,11	16,68	—	100,00

*) Glühverlust, gänzlich als Wasser in Rechnung gebracht. — **) Unlöslicher Rückstand.

Das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO, R_2O_3, SiO_3 und HO ist = 1,9 : 1 : 1,2 : 2,1; Streng giebt die Formel $3RO, SiO_3 + 3RO, Al_2O_3 + 6HO$ und betrachtet das Mineral nach seiner Zusammensetzung wie auch nach seinen

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 186.

physikalischen Eigenschaften als den chloritartigen Körpern am nächsten stehend.

Lillit nennt Reufs (1) ein zu Przibram in Böhmen vorkommendes, dem äufseren Ansehen nach der Grünerde oder dem Glaukonit ähnliches Mineral, welches als ein Zersetzungsproduct von Schwefelkies anzusehen ist. Es ist eine amorphe, glanzlose, erdige Substanz, etwa von Härte 2, schwarzgrün, als sehr feines Pulver unter dem Mikroscop mit lauchgrüner Farbe durchscheinend, von 3,043 spec. Gew. Möglichst reines Material (dem Mineral ist manchmal Schwefelkies, auch Eisenoxydhydrat beigemengt; im letzteren Fall neigt die Farbe in das Braune) ergab bei der von Payr ausgeführten Analyse : Silicate mit Hydraten. Lillit.

32,48 SiO_3; 51,52 Fe + O; 10,20 HO (Summe 94,20; dann 1,96 CaO, CO_2 u. 0,68 FeS_2),

wonach die Formel 2(SiO_3, FeO, HO) + (Fe_2O_3, HO) die wahrscheinlichste sein soll.

T. S. Hunt (2) untersuchte *A* Serpentin (seinen normalen Ophiolith; vgl. den Bericht über chemische Geologie) aus der Gegend von Orford in Canada (derselbe ist feinkörnig, von blätterig-muscheligem Bruch, tief-olivengrün mit kleinen blauen Adern, etwas durchscheinend, von 2,597 spec. Gew.); *B* reinen Serpentin aus einem conglomeratartigen dolomitischen Ophiolith vom Brompton-Lake in Canada (schwärzlich-grün, von muscheligem Bruch, fast undurchsichtig, von 2,622 spec. Gew.); *C* faserigen Serpentin (Pikrolith) aus der Gegend von Bolton in Canada (er bricht in zolllange holzartige Massen, zeigt splitterigen Bruch, seladongrüne Farbe, glas- und seideartigen Glanz, die Härte 4, das spec. Gew. 2,607). Die Analysen ergaben : Serpentin u. Verwandtes.

	SiO_3	MgO	FeO	NiO	Cr_2O_3	HO	Summe
A	40,30	39,07 *)	7,02	0,26	Spur	13,35	100,00
B	42,90	36,28	7,47	0,15	0,25	13,14	100,19
C	43,70	40,68	3,51	?	—	12,45	100,34

*) aus der Differenz.

(1) Wien. Acad. Ber. XXV, 550; im Ausz. Jahrb. Min. 1859, 77. — (2) Sill. Am. J. [2] XXV, 217; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 150.

Andere Serpentin-Analysen von Hunt vgl. bei Serpentingesteinen in dem Bericht über chemische Geologie.

Websky (1) hat Mittheilungen gemacht über das Verhalten dünner Platten von Serpentin und ihm nahestehenden Mineralien (Metaxit, Chrysotil, Hydrophit, welchen er als einen sehr eisenreichen Metaxit betrachtet, Pikrolith, Gymnit, Marmolit, Retinalit, Schillerspath) im polarisirten Lichte.

Antigorit. Stockar-Escher fand, wie Kenngott (2) mittheilt, bei zwei Analysen des Antigorits:

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO*)	Summe
1.	41,06	2,92	5,97	36,83	12,37	99,09
2.	41,66	3,59	5,71	36,40	12,37	99,73

*) Die ganze Menge des Wassers betrug 12,9 pC., wovon 0,58 als hygroskopisches in Abzug gebracht wurden.

Es findet sich bestätigt, dafs der Antigorit dem Serpentin sehr nahe steht (3).

Thermophyllit. Thermophyllit nannte, wie R. Hermann (4) mittheilt, A. E. Nordenskiöld ein äufserlich dem Chlorit ähnliches, bei Hopansuo in der Nähe von Pitkaranda in Finnland vorkommendes Mineral, von welchem Letzterer angab, dafs es aus Kieselsäure, Thonerde, Magnesia, Wasser und zweifelhaften Spuren von Yttererde bestehe. Hermann untersuchte ein Stück dieses Minerals, welches der Hauptmasse nach aus krystallisirtem Thermophyllit (theils Körnern, theils gebogenen und gerundeten prismatischen Formen) bestand, welcher in eine steatitähnliche amorphe Masse (wahrscheinlich amorphen Thermophyllit) eingewachsen war. Das Mineral ist matt, lichtbraun, ausgezeichnet spaltbar nach einer zur Prismenaxe geneigten Richtung (auf dieser Spaltungsfläche stark perlmutterglänzend, fast silberweifs, mit einem Stich ins Bräunliche), von Härte 2,5 und spec. Gew. 2,56. Beim

(1) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 277. — (2) Uebersicht d. mineralog. Forsch. f. 1856 u. 1857, 72. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 676 f. — (4) Bull. de la soc. des naturalistes de Moscou, 1858, 91; J. pr. Chem. LXXIII, 213; Chem. Centr. 1858, 484; Jahrb. Min. 1858, 82.

Erhitzen blättert es in der Richtung der Spaltungsflächen auf; mit Kobaltsolution gebrannt wird es licht-schmutzigroth. Die Analyse ergab : Thermophyllit.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	NaO	HO	Summe
43,12	4,91	1,99	34,87	1,33	13,14	99,36,

und Hermann giebt dafür die Formel $(3RO, R_2O_3)$, $2SiO_3 + 2HO$.

Nordenskiöld's Thermophyllit ist auch von A. B. Northcote (1) untersucht worden. Dieser theilt noch mit, dafs nach Nordenskiöld's Bestimmung das Mineral die Härte zwischen 1,5 u. 2,0 und das spec. Gew. 2,61 hat. Northcote fand in zwei Analysen :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	NaO	HO *)	HO †)
41,52	5,54	1,71	37,39	2,98	10,73	0,32
41,44	5,44	1,47	37,45	2,70	10,48	0,28

*) Wasser, das bei 100° nicht ausgetrieben wird. — †) Wasser, das bei 100° ausgetrieben wird.

Northcote ist der Ansicht, der Thermophyllit lasse sich betrachten als MgO, SiO_3 + MgO, HO, unter der Annahme, MgO, SiO_3 sei theilweise ersetzt durch NaO, SiO_3 und FeO, SiO_3, theilweise durch HO, Al_2O_3 und theilweise durch FeO, 2HO, Al_2O_3.

Die Krystallformen brittischer Sphene (aus der Gegend von New Abbey in Kirkcudbrightshire und von Craig Cailleach in Pertshire) beschrieb Heddle (2), die von Krystallen vom Vesuv und von Pfitsch Hessenberg (3). Silicate mit Titanaten, Boraten, Sulfaten, Fluoriden. Sphen.

Als Guarinit beschrieb Guiscardi (4) ein Mineral vom Monte Somma, welches hier im Tuff in weifsen, hauptsächlich aus glasigem Feldspath und Nephelin bestehenden Blöcken neben honiggelben Sphenkrystallen vorkommt. Die Krystalle (gut ausgebildete waren nicht über 2mm grofs) zeigen, bezogen auf eine Grundform wo c = Guarinit.

(1) Phil. Mag. [4] XVI, 263; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 253. — (2) Phil. Mag. [4] XV, 134. — (3) In der S. 689 angef. Abhandl. 254. — (4) Cimento VII, 448; Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 14; im Ausz. Jahrb. Min. 1858, 826; Instit. 1858, 404.

Guarinit. 0,3712 (Guiscardi deutet die vorherrschend entwickelten Flächen als Formen zweiter Ordnung), die Flächen 0P, P∞ (mit 40°44′ Seitenkantenwinkel), 2P∞, ∞P∞, ∞P, ∞P2, ∞P3; sie sind tafelförmig zwischen 0P oder zwischen zwei parallelen Flächen ∞P∞; sie sind (nicht sehr vollkommen) spaltbar parallel ∞P∞. Der Guarinit ist schwefelgelb, diamantglänzend, durchscheinend bis durchsichtig; Strich matt, Pulver weifslichgrau, Bruch unregelmäfsig, Härte 6, spec. Gew. 3,487; er schmilzt vor dem Löthrohr ohne erhebliche Farbenveränderung, schwimmt in kleinen Stücken in der Phosphorsalz- oder Boraxperle ohne sich zu verändern; in concentrirter Salzsäure löst er sich theilweise unter Zurücklassung von Kieselsäure. Eine Analyse ergab :

33,638 SiO_2; 33,928 TiO_2; 28,011 CaO; Spuren Fe_2O_3 u. Mn_2O_3 (Summe 95,577),

wonach Guiscardi das Mineral als mit Sphen *gleich* zusammengesetzt betrachtet. Der Guarinit kommt auch in einem grauvioletten Trachyt auf Nephelin aufgewachsen (hier ohne Sphen) vor, selten in dem in der Somma so häufigen Gemenge von Augit und Glimmer (in diesem findet sich auch Sphen).

Datolith. Dauber (1) hat die Krystallform des Datoliths aufs Neue untersucht, und an vielen Krystallen von Andreasberg und von Toggiana in Modena genaueste Messungen angestellt. Er findet bestätigt, dafs der Datolith dem monoklinometrischen System zugehört. Seine Messungen leiten ihn zur Annahme des Verhältnisses der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 1,26574 : 0,63446 und der Neigung der beiden letzteren Axen = 90°8′40″; er giebt die Aufzählung der von ihm beobachteten Flächen (darunter mehrerer neuer) in Beziehung auf diese Grundform; er theilt endlich noch einige Beobachtungen mit, welche den Einflufs der Temperatur auf die Kantenwinkel am Datolith erkennen lassen.

(1) Pogg. Ann. CIII, 116; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXVI, 349.

Haidinger (1) fand die ihm von Sella geäufserte Vermuthung, das von Kenngott (2) als ein eigenthümliches beschriebene Mineral von Baveno möge Datolith sein, bestätigt.

Beobachtungen über das Vorkommen und Ansichten über die Bildung des Lasursteins im Baikal-Gebirge hat Werssilow (3) veröffentlicht. Lasurstein.

Hessenberg (4) hat die neueren Untersuchungen über die Krystallformen des Humits zusammengestellt und eigene Beobachtungen über Humitkrystalle mitgetheilt. Humit.

Nach Descloizeaux (5) zeigt der, meist nierenförmig vorkommende, Perowskit aus dem Wallis doppelte Strahlenbrechung und ist derselbe optisch zweiaxig; auch kleine anscheinend würfelförmige Krystalle von Zermatt zeigten den nämlichen optischen Character. Er läfst es dahin gestellt sein, ob der titans. Kalk, für welchen als Perowskit vom Ural reguläre Krystallform angenommen ist, dimorph sei. Titanate; Tantalate; Niobate; Molybdate. Perowskit.

Kenngott (6) vertheidigt gegen Forbes' Zweifel (7) seine Ansicht (8), dafs Tyrit und Fergusonit doch wohl identisch seien. Fergusonit, Tyrit.

H. Rose (9) machte Mittheilungen über die Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden tantalsäurehaltigen Mineralien. Bezüglich des Tantalits bespricht er frühere Untersuchungen dieses Minerals, und die Methoden, nach welchen R. Weber unter seiner Leitung Tantalite analysirt hat. Es ergab die Analyse *Ia* und *b* von Tantaliten von Kimito (spec. Gew. von *Ib* in Stücken Tantalit.

(1) Wien. Acad. Ber. XXIX, 239. — (2) Jahresber. f. 1853, 836. — (3) Aus d. Bull. des naturalistes de Moscou XXX, 518 in Jahrb. Min. 1858, 824. — (4) In der S. 689 angef. Abhandl., 256. — (5) In der S. 674 angef. Abhandl. — (6) Pogg. Ann. CIV, 330; im Ausz. Jahrb. Min. 1859, 305. — (7) Jahresber. f. 1857, 683. — (8) Jahresber. f. 1855, 963. — (9) Pogg. Ann. CIV, 85; die allgemeineren Resultate Berl. Acad. Ber. 1858, 257; J. pr. Chem. LXXIV, 63; Chem. Centr. 1858, 444; Chem. Gaz. 1859, 24; Instit. 1858, 266; die Resultate der Analysen Jahrb. Min. 1859, 76.

[illegible]

[illegible]

[illegible] für die [illegible] [illegible]

[illegible] Über die Zusammensetzung von [illegible] und [illegible] [illegible] diesen [illegible].

Communit[illegible] aus dem [illegible] in [illegible] [illegible] als [illegible] [illegible] Combinationen [illegible] der Hauptaxe = [illegible] spec. Gew. [illegible] [illegible] wenn man die von [illegible] Axe als [illegible] als Hauptaxe nimmt, Formen

[illegible]

und Winkel mit den für Columbit bestimmten übereinkommen (1). — Auch Hugo Müller (2) untersuchte diesen Columbit aus dem Kryolith von Evigtok im Arksut-Fjord in Grönland. Er fand das spec. Gew. 5,40 bis 5,42, die Zusammensetzung:

NbO_2*)	FeO	MnO	SnO_2 u. WO_3	Summe
78,74	16,40	5,12	0,16	100,42

*) Niobsäure nach Müller; vgl. S. 153 dieses Jahresberichts. Zwei andere Versuche ergaben 78,56 u. 79,0.

Wittstein (3) fand in dem Gelbbleierz von Garmisch in Bayern: Bleigelb.

PbO	CaO	MgO	Fe_2O_3	MoO_3	SiO_3	PO_5	Verlust*)
33,80	10,85	3,57	2,80	20,00	16,20	0,04	12,74

*) Kohlensäure nebst etwas Vanadinsäure.

Ueber das Vorkommen des Phosphorits im Fichtelgebirge hat Fr. Schmidt (4) Mittheilungen gemacht. H. Reinsch (5) fand jetzt auch im Phosphorit von Amberg Jod (6), ebenso in dem von Redwitz, in beiden auch Fluor. Jod fand auch A. Vogel d. j. (7) in dem Phosphorit von Fuchsmühl unweit Waldsassen, einem weißgelblichen, thonartig anzufühlenden, leicht zerbröckelnden Mineral, welches viel weniger phosphors. Kalk enthält als der Phosphorit von Amberg. Phosphate; Arseniate. Phosphorit, Osteolith.

Dürre (8) untersuchte den Osteolith aus dem Kratzer Berge bei Friedland in Böhmen. Das schneeweiße erdige Mineral bildet hier zolldicke Lagen zwischen den Basaltsäulen; es ergab gepulvert das spec. Gew. 2,828, und die Zusammensetzung:

PO_5	CaO	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Cl	HO	Summe
34,64	44,76	8,89	6,14	0,51	0,79	Spur	2,97	98,70.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 870. — (2) Chem. Soc. Qu. J. XI, 243. Müller berichtigt hier auch, daſs die Zusammensetzung des früher (Jahresber. f. 1852, 886) von ihm analysirten Columbits von Tirschenreuth in Bayern sei: 78,6 NbO_2; 15,1 FeO; 5,2 MnO; 0,17 SnO_2. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 70. — (4) N. Jahrb. Pharm. IX, 79. — (5) N. Jahrb. Pharm. IX, 11. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1857, 686. — (7) Aus N. Rep. Pharm. VI, 292 in Jahrb. Min. 1858, 822. — (8) Pogg. Ann. CV, 155; im Ausz. Jahrb. Min. 1859, 195.

Nach Abzug der dem gefundenen Phosphorsäuregehalt entsprechenden Menge dreibasisch-phosphors. Kalk bleibt für das dem letzteren beigemengte Silicat :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
8,89	6,14	0,51	3,78	0,79,

entsprechend der Formel 2 (Al_2O_3, SiO_3) + 3 CaO, SiO_3 (auf das, übrigens bei 100° nicht entweichende Wasser ist hierbei keine Rücksicht genommen).

Apatit. An kleinen Apatitkrystallen von Pfitsch bestimmte Hessenberg (1) die Combination $\infty P . 2P2 . 3P\frac{3}{2}$ (vollflächig) . 2 P . ∞P 2.

Nach Völcker (2) enthalten die Apatite von Krageröe in Norwegen keine Spur Fluor, aber wechselnde Mengen Chlorcalcium, auch einen Ueberschufs an Kalk, der weder mit Kohlensäure verbunden noch als Haloïdsalz darin enthalten sei, so dafs die bisherige Formel der Apatite nicht auf die von Krageröe passe. Er fand *A* in rothem, *B* in weifsem Apatit von diesem Fundort :

	HO*)	HO**)	PO_5	CaO	CaCl	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	X†)	Y††)	Alkalien	Summe
A	0,48	0,40	41,88	53,45	1,61	—	—	—	1,66	1,24	—	99,67
A	0,43	0,40	41,74	54,12	1,61	0,20	—	—	0,45	0,97	0,30	100,22
B	0,19	0,23	41,25	50,62	6,41	—	0,38	0,29	—	0,82	0,17	100,36
B	0,30	0,20	42,28	53,35	2,16	—	0,92		—	0,99	—	100,26

*) Hygroscopisches Wasser. — **) Chemisch gebundenes Wasser. — †) Eisen- und Thonerde-Phosphat. — ††) Unlösliches.

Türkis. Als Türkis betrachtet W. P. Blake (3) einen harten grünen Stein, welcher bei den alten Mexicanern *Chalchihuitl* genannt wurde, welche Benennung Blake für diese Türkisvarietät beibehalten zu sehen wünscht. Er kommt von den Bergen Los Cerillos, südöstlich von Santa-Fè, wo er sich in Spalten nesterweise findet, hat die Härte fast = 6, das spec. Gew. = 2,426 bis 2,651.

(1) In der S. 689 angef. Abhandl., 255. — (2) Aus d. Rep. of the British Assoc., 25. Meeting, Dublin 1857, 59 in J. pr. Chem. LXXV, 384. — (3) Sill. Am. J. [2] XXV, 227.

Descloizeaux (1) hat den Hureaulit aus dem Steinbruch von Vilate bei Chanteloube (Dép. d. Haute-Vienne) krystallographisch und optisch untersucht. Als Grundform nimmt er ein monoklinometrisches Prisma von 61° im klinodiagonalen Hauptschnitt; $0P:\infty P = 90^{0}17'$, $0P:\infty P\infty = 90^{0}33'$, $0P: -3P\infty = 122^{0}53'$, $0P: -{}^{1}/_{5}P\infty = 174^{0}2'$, $0P:(P\infty) = 138^{0}22'$; bezüglich anderer beobachteter Flächen und Winkel verweisen wir auf die Abhandlung. Die Krystalle sind bald gelblich, bald rosenroth, bald (sehr selten) violett; die Härte ist = 5. Die Analysen der beiden ersteren Varietäten durch **Damour** wurden früher (2) mitgetheilt. Hureaulit.

Calcoferrit nennt J. R. **Blum** (3) eine Verbindung von basisch-phosphors. Eisenoxyd mit wasserhaltigem phosphors. Kalk, welche er in knollenförmigen Stücken fand, die als Pechstein von Battenberg im Leiningen'schen bezeichnet waren und wohl vom Battenberg in Rheinbayern stammen. Der Calcoferrit bildet nieren- oder kugelförmige krystallinische Parthien, mit von Einem Punkte ausgehender strahlig-blätteriger Structur und drusiger Oberfläche. Er ist sehr vollkommen spaltbar in Einer Richtung, und rechtwinkelig zu dieser scheinen noch Spuren von zwei anderen Spaltungsrichtungen vorhanden zu sein; die Härte ist = 2,5; er ist in dünnen Blättchen durchscheinend, aufsen wenig glänzend, auf den Spaltungsflächen stark perlmutterglänzend, schwefelgelb, auch grünlichgelb und gelblichweifs, von hellschwefelgelbem Strich. Vor dem Löthrohr schmilzt er leicht zu einer schwarzen glänzenden magnetischen Kugel; durch Salzsäure wird er leicht zersetzt. **Reifsig** fand das spec. Gew. = 2,523 bis 2,529 und die Zusammensetzung : Calcoferrit.

Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	PO_5	HO	Summe
24,34	2,90	14,81	2,65	34,01	20,56	99,27,

(1) Ann. ch. phys. [3] LIII, 293. — (2) Jahresber. f. 1854, 858. — (3) Jahrb. Min. 1858, 287.

wonach er dem Mineral die Formel : $2\,Fe_2O_3, PO_5 + 2\,(2\,CaO, HO, PO_5) + 12\,HO$ giebt. — Die dichte gelblichbraune Grundmasse jener Knollen wird von einer rothbraunen Substanz in Schnüren durchzogen oder in nierenartigen Parthien bedeckt, die wohl aus der Umwandlung des Calcoferrits hervorging; Carius sonderte durch Schlämmen die rothbraune Substanz a von der schwereren grünlichbraunen Grundmasse b und fand die Zusammensetzung

	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	PO_5	HO	SiO_3	Summe
a	38,6	7,1	4,3	0,5	23,8	17,2	7,1	99,1
b	40,5	8,2	1,1	0,5	22,2	18,2	9,4	100,1

Uranglimmer. Autunit.

Descloizeaux (1) fand bestätigt (2), dafs der Autunit (gelbe Kalk-Uranglimmer) rhombisch und nicht quadratisch krystallisirt. Nach Messungen, welche er an kleinen Krystallen aus Cornwall anstellte, ist die Form dieses Minerals auf ein rhombisches Prisma von 90°43' zu beziehen; die Krystalle zeigten die (früher unter Voraussetzung quadratischer Form als 0P . P . P∞ gedeutete) Combination 0P . P̆∞ . P̄∞ . ⅓P; 0P : P̄∞ = 109°6', 0P : P̆∞ = 10[illegible]; 0P : ⅓P = 116°14'.

Phosphorochalcit, Ehlit, Dihydrit.

A. E. Nordenskiöld (3) untersuchte die Kupferphosphate von Nischne-Tagilsk. Er kam zu dem Resultat, alle von ihm während eines längeren Aufenthalts zu Tagilsk gesammelten Proben von Kupferphosphaten (4) bestehen nur aus zwei verschiedenen Species, aus Ehlit und Libethenit (vgl. S. 726), und die bisher wahrgenommenen Verschiedenheiten zwischen Ehlit und Phosphorochalcit beruhen nur auf dem mehr oder weniger ausgebildeten krystallini-

(1) In der S. 674 angef. Abhandl. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 687. — (3) Acta societatis scientiarum Fennicae V, 335. Aus dem Gornüi-Journal, 1857, Nr. 10 auszugsweise übersetzt in Hermann's Abhandl. in Bull. de la soc. des naturalistes de Moscou, 1858, 95; J. pr. Chem. LXXIII, 215; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 499. — (4) Auch Hermann's Tagilit kommt nach Nordenskiöld zu Tagilsk häufig vor; doch waren die von ihm gesammelten Exemplare zu unrein für die Analyse.

schen Zustand dieser Mineralien. Er giebt folgende Analysen von dem, was er als Ehlit oder Phosphorochalcit von Tagilsk bezeichnet: *I* von feinstrahligem Ehlit, mit sammtartiger Oberfläche und dem spec. Gew. 4,131; *II* von sehr dichtem Ehlit mit glatter Oberfläche und dem spec. Gew. 4,07; *III* von ganz dichtem, fast amorphem Ehlit mit glatter Oberfläche; *IV* von dunkelgrünem Phosphorochalcit, einer dicken krystallinischen Rinde mit drusiger Oberfläche, von 4,24 spec. Gew.; zur Vergleichung analysirte er auch *V* Ehlit von Ehl bei Rheinbreitbach, eine grobstrahlige, grasgrüne, in Quarz eingewachsene Masse von 4,198 spec. Gew. Unter *A* sind die unmittelbaren Resultate der Analysen angegeben, unter *B* die Zusammensetzung des Kupferphosphats nach Abzug des Malachits. Phosphorochalcit, Ehlit, Dihydrit.

	A							*B*		
	PO_5	CuO	HO	CO_2	Fe_2O_3	SiO_3	Summe	PO_5	CuO	HO
I	23,03	68,13	7,88	0,81	0,18	0,11	100,09	23,03	65,22	7,50
II	23,15	68,23	7,25	1,00	0,23	—	99,86	23,15	64,63	6,84
III	22,72	68,71	7,30	1,18	—	0,33	100,24	22,72	64,46	6,82
IV	22,39	68,72	7,04	1,11	0,33	—	99,59	22,39	64,72	6,59
V	22,51	66,55	9,03	Spur	2,11	—	100,20			

Hermann (1) spricht sich gegen Nordenskiöld's Ansicht aus, dafs der Ehlit und der Phosphorochalcit sammt des Ersteren Dihydrit als Ein Mineral, mit der Formel $5CuO, PO_5 + 2HO$, zu betrachten seien. Er ist der Ansicht, dafs Dihydrit $5CuO, PO_5 + 2HO$ und Ehlit $5CuO, PO_5 + 3HO$ zu unterscheiden sind, diese beiden Hydrate des basischen Kupferphosphats aber in den verschiedensten Verhältnissen zusammenkrystallisiren können und dann Phosphorochalcit bilden; die unter *I* bis *IV* genannten Mineralien von Tagilsk erklärt er in diesem Sinne für Phosphorochalcit. Die von Kühn (2) und Rhodius (3) für Phosphorochalcit gefundene Mischung $6CuO, PO_5 + 3HO$ erklärt er für nicht existirend (den untersuchten

(1) In seiner S. 724 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXIV, 219. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1217 f.

Neue Nickelarseniate. von Härte = 4 und dem spec. Gew. = 4,838; durch Glühen wird die Farbe nicht verändert; beim Erhitzen im Glasrohr entweicht Nichts Flüchtiges; vor dem Löthrohr zeigt das Mineral im Wesentlichen die Arsen- und Nickelreactionen, durch Säuren (selbst durch Schwefelsäure) wird es nur sehr schwierig vollständig zersetzt (die rein grasgrünen krystallinischen Theile hinterlassen stets einen bedeutenden tiefgrünen Rückstand von krystallisirtem Nickeloxydul, das ihnen eingemengt war; dieses bleibt auch bei dem Aufschliefsen mit kohlens. Natron-Kali unangegriffen). Die gelbe Masse (*B*) sieht gleichsam zusammengefrittet aus, ist amorph, schwefelgelb mit einem Stich in's Grünliche, von Härte 4 und dem spec. Gew. 4,982; sie verhält sich übrigens wie die vorher beschriebene grüne Masse. Die Analysen ergaben (es wurde durch Schmelzen mit kohlens. Natron-Kali aufgeschlossen) :

	NiO	CoO	CuO	BiO_3	AsO_5	PO_5	Fe_2O_3	Summe
A	62,07	0,54	0,34	0,24	36,57	0,14	Spur	99,90
B	48,24	0,21	0,57	0,62	50,53	Spur	—	100,17.

Die Zusammensetzung von *A* entspricht der Formel $5NiO, AsO_5$, die von *B* $3NiO, AsO_5$; letztere Formel ist die des wasserfreien Nickelockers.

Skorodit. Das Vorkommen des Skorodits in den Eisenerzgruben zu Lölling in Kärnthen beschrieb Haidinger (1).

Carminspath. Der Carminspath (2) von Horhausen in Rheinpreufsen hat, wie F. Sandberger (3) mittheilt, das spec. Gew. 4,105 und, nach einer von R. Müller mit einer sehr kleinen Menge des Minerals angestellten Analyse, die Zusammensetzung :

24,55 PbO; 30,29 Fe_2O_3; 49,11 AsO_5; Spur PO_5 (Summe 103,95).

Sandberger giebt die Formel : $3PbO, AsO_5 + 5(Fe_2O_3, AsO_5)$.

(1) Verhandl. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 155; Jahrb. Min. 1859, 196. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 755. — (3) Pogg. Ann. CIII, 345; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 124; Chem. Centr. 1858, 365; Jahrb. Min. 1859, 190.

Sulfate. Lecontit.

Lecontit nennt W. J. Taylor (1) eine Substanz, welche Le Conte in der Höhle von Las Piedras bei Comayagua in Honduras fand (diese Höhle wird stark von Fledermäusen besucht, und den Excrementen derselben verdankt wohl der Lecontit seinen Ursprung). Das Mineral ist, von äufserlich anhängender organischer Substanz befreit, farblos, schmeckt salzig und bitter, ist luftbeständig. Es bildet prismatische Krystalle, nach Dana rhombische Combinationen $0P . \infty P . \infty \breve{P} 2 . {}^1/_4 \bar{P} \infty . \infty \bar{P} \infty$; $\infty P : \infty P = 103^0\ 12'$, $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2 = 115^0$, ${}^1/_4 \bar{P} \infty : {}^1/_4 \bar{P} \infty$ an der Hauptaxe $= 127^0 30'$ bis 128^0. Die Härte ist 2 bis 2,5. Taylor fand in dieser Substanz :

NH_4O	KO	NaO	SO_3	HO	Organ. Rückst.	Unorgan. Rückst.	PO_5
12,94	2,67	17,56	44,97	19,45	2,80	0,11	Spur,

und giebt die Formel RO, $SO_3 + 2HO$ (2).

Anhydrit.

Grailich und V. v. Lang (3) untersuchten die Krystallform und die optischen Eigenschaften des Anhydrits; ihre Messungen an Krystallen von Aussee in Steyermark ergaben Resultate, die mit den früher von Miller erhaltenen sehr nahe übereinstimmen.

Gyps.

Nach Hessenberg (4) sind die Gypszwillinge von Bex im Rhonethal nicht die gewöhnliche Combination $(\infty P \infty) . \infty P . -P$, sondern $(\infty P \infty) . \infty P . + P$.

Schwerspath. (Baryto-Cölestin.)

Der Baryto-Cölestin aus dem Binnenthal im Oberwallis (5) enthält nach Hugard (6) Baryt und Strontian in sehr wechselnden Verhältnissen, und die Winkel der Krystalle nähern sich bald mehr denen des Schwerspaths, bald mehr denen des Cölestins.

(1) Sill. Am. J. [2] XXVI, 273, aus d. Proceedings of Acad. Nat. Science Philadelphia. — (2) Die Form dieser Substanz stimmt im Wesentlichen mit derjenigen überein, welche Mitscherlich (Pogg. Ann. LVIII, 469; Rammelsberg's krystallograph. Chem. 234) für $NH_4O, SO_3 + NaO, SO_3 + 4HO$ beschrieben; hier ist $\infty P : \infty P$ (Dana's ${}^1/_4 \bar{P} \infty$) $= 128^0 10'$, $2 \breve{P} \infty : 2 \breve{P} \infty$ (Dana's $\infty \breve{P} 2$) an der Hauptaxe $= 115^0 20'$. — (3) Wien. Acad. Ber. XXVII, 25. — (4) In der S. 689 angef. Abhandl., 264. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1855, 970. — (6) Compt. rend. XLVI, 1263.

Cölestin. Die optischen Eigenschaften des Cölestins und damit in Verbindung die krystallographischen Verhältnisse der Cölestinkrystalle von Herrengrund sind von Grailich und V. v. Lang (1) untersucht worden.

Alumian. Alumian nennt Breithaupt (2) ein wasserfreies schwefels. Thonerdesalz aus Gruben in der Sierra Almagrera im südlichen Spanien. Es bildet mikroscopische, wahrscheinlich rhomboëdrische Krystalle, zeigt Spuren von Spaltbarkeit, hat die Härte 2 bis 3 und das spec. Gew. 2,702 bis 2,781; der Glanz ist an kleinen Krystallen glasartig, an Massen schwach; es ist weifs, etwas durchscheinend. Nach Utendörfer enthält es 37 bis 38 pC. Thonerde, wonach es als Al_2O_3, $2 SO_3$ betrachtet wird. Vor dem Löthrohr bleibt es unverändert und verliert es nur hygroscopisches Wasser.

Römerit. Römerit nennt Grailich (3) ein Mineral, welches, in Begleitung von Eisenvitriol und Misy, in den oberen Gruben des Rammelsbergs vorkam. Es bildet grofskörnige, wenig dichte Aggregate, auch einzelne rundum wohl ausgebildete Individuen, deren Flächen indessen gestreift und schlecht spiegelnd sind. Die Krystallform ist monoklinometrisch, $\infty P . 0P . (\infty P \infty)$; 0P zur Hauptaxe = 101°1', $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 101°24', $0P : \infty P$ = 98°30'. Das Mineral ist vollkommen spaltbar parallel $(\infty P \infty)$, rostbraun bis gelb, durchscheinend, glänzend, zwischen Fett- und Glasglanz, von Härte 2,7 und dem spec. Gew. 2,15 bis 2,18. Tschermak fand die Zusammensetzung in zwei Analysen :

SO_3	Fe_2O_3	FeO	ZnO	MnO	CaO	MgO	HO	Rückst.
41,14	20,52	6,48	1,87	Spur	0,58	Spur	28,26	0,72
41,94	20,75	6,08	2,06	Spur	?	Spur	27,74	0,28

(1) Wien. Acad. Ber. XXVII, 88. — (2) Aus d. Berg- u. Hüttenmännischen Zeitung XVII, 53 in Sill. Am. J. [2] XXVI, 346. — (3) Wien. Acad. Ber. XXVIII, 272; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 401; Jahrb. Min. 1858, 829. Die Analyse auch Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt VIII, 759; Jahrb. Min. 1859, 83.

wonach die Formel $Fe_2O_3, 3SO_3 + RO, SO_3 + 12HO$ aufgestellt wird. Grailich vermuthet, dafs manches als Coquimbit in den Sammlungen aufbewahrte Mineral Römerit sei.

Glocker (1) machte Mittheilungen darüber, dafs im Hackelsberger oder Gold-Stollen, am unteren Abhang des Hackels- oder Queerberges bei Obergrund unweit Zuckmantel in Oesterreichisch-Schlesien, das in der Sohle sich ansammelnde Wasser fortwährend einen gelben feinerdigen Ocker (*A*) absetzt, während das an den Wänden und von der Firste herabtröpfelnde Wasser Stalactiten und Stalagmiten von braunem Eisensinter sich bilden läfst (*B* geht auf festere stalagmitische Stücke). Hochstetter fand die Zusammensetzung : Sulfatischer Eisensinter.

	Fe_2O_3	SO_3	HO	PbO	Cu	As	Bergart	Summe
A	69,81	6,06	16,19	0,92	—	Spur	6,12	101,40
B	64,34	15,19	20,70	0,61	Spur	Spur	—	100,84.

F. Sandberger (2) machte Mittheilungen über Brochantit aus Nassau. Dieser kommt vor zwischen Obernhof und Nassau an der Lahn auf Bleilasur (welche Kupferkies und Bleiglanz enthaltende Gangtrümmer als himmelblaue fettglänzende Rinde einfafst) und auch auf dünnen Ueberzügen von Brauneisenstein oder Arragonit in smaragdgrünen seideglänzenden strahligen Aggregaten oder seltener in dunkelgrünen glasglänzenden rhombischen Krystallen ($\infty P . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty$). Risse fand in dem, von abhängendem Brauneisenstein nicht vollständig zu trennenden Mineral, nach Abzug des unlöslichen Nebengesteins und des Eisenoxyds als $2Fe_2O_3, 3HO$ auf 100 berechnet : Brochantit.

$$67{,}8\ CuO;\ 19{,}0\ SO_3;\ 13{,}2\ HO,$$

entsprechend der Formel $7CuO, 2SO_3 + 6HO$.

Kobaltvitriol kommt nach W. J. Taylor (3) bei Tres Puntos in der Nähe von Copiapo in Chili vor. Kobaltvitriol.

(1) Aus d. Verhandl. d. Leopold. Carol. Acad. XXVI, 191 in Jahrb. Min. 1858, 693. — (2) Pogg. Ann. CV, 614. — (3) Sill. Am. J. [2] XXVI, 184.

Carbonate. Arragonit. (Mossottit.) Luca (1) beschrieb eine von ihm als Mossottit bezeichnete Varietät des Arragonits aus dem Lias-Kalkstein von Gerfalco in Toscana. Das Mineral findet sich in langen prismatischen, faserig-strahligen hellgrünen Aggregaten von 2,884 spec. Gew., welche beim Erhitzen sich entfärben und zerfallen; die Analyse ergab :

HO	CaO	SrO	CO_2	CuO	Fe_2O_3	Fl	Summe
1,36	50,08	4,69	41,43	0,95	0,82	Spur	99,33

Nach Marcel de Serres (2) kommt Arragonit von denselben Eigenschaften auch bei San-Carlo de Fiume-di-Nisi in der Provinz Messina vor.

(Tarnowitzit.) Websky (3) fand an Krystallen des bleihaltigen Arragonits (Tarnowitzits) von Tarnowitz die Flächen ∞P, $\infty \check{P} \infty$, $2 \check{P} \infty$, $\check{P} \infty$, P, $^1/_2$P, $2 \check{P} 2$, $^4/_3 \check{P} 2$, $^2/_3 \check{P} 2$, $^1/_3 \check{P} 2$ (?), $^4/_5 \bar{P} 2$, $^2/_5 \bar{P} 2$ (?), $^9/_8 \check{P} ^{27}/_{25}$, $^{27}/_2 \check{P} ^{27}/_{25}$. Es wurde beobachtet $\infty P . \infty P = 116^0 13'$, $\infty P : P = 143^0 36'$, wonach sich für P die Endkantenwinkel $= 93^0 47'$ und $129^0 40'$, der Seitenkantenwinkel $= 107^0 12'$ berechnet, von den Winkeln des gemeinen Arragonits nur wenig abweichend. Die Krystalle kommen nur, und zwar meistens zu Drillingen, verwachsen vor, mit ∞P als Zusammensetzungsfläche.

Kalkspath. Ueber das Vorkommen des Arragonits und des Kalkspaths in der organischen Natur vgl. S. 127.

(Spartait.) Breithaupt (4) bezeichnet den mit Rothzinkerz bei Sparta in New-Jersey vorkommenden Kalkspath, welchen Jenzsch früher (5) analysirte, als Spartaït. An demselben ist R : R in den Endkanten $= 104^0 57,5'$, das spec. Gew. 2,808 bis 2,818.

(1) Cimento VII, 453; im Ausz. Compt. rend. XLVII, 481; Instit. 1858, 309; J. pharm. [3] XXXIV, 349; Jahrb. Min. 1859, 197; Chem. Centr. 1858, 893. — (2) Compt. rend. XLVII, 626. — (3) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 737; bezüglich des Vorkommens im Ausz. Jahrb. Min. 1858, 691. — (4) Aus d. Berg- u. Hüttenmännischen Zeitung XVII, 53 in Sill. Am. J. [2] XXVI, 348. — (5) Jahresber. f. 1855, 973.

In Dolomit von Sinnatengrün bei Wunsiedel fand Fr. Schmidt (1): Dolomit.

HO	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	CaO, CO_2	MgO, CO_2	PO_5	Unlösl.	Summe
0,9	2,0	56,8	36,6	Spur	1,2	97,5.

Dolomit als Ausfüllungsmasse (Steinkern) eines Echinus, von Ingolstadt in Bayern, an der Oberfläche krystallisch, ergab nach Schnabel's (2) Analyse die Zusammensetzung:

CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3	SiO_3	HO	Summe
55,48	43,29	0,48	0,16	Spur	99,41.

Dolomit, welcher in schmalen Adern in dem dolomitischen Ophiolith von Brompton-Lake in der Gegend von Orford in Canada vorkommt, ergab nach T. S. Hunt's (3) Analyse:

59,32 CaO, CO_2; 34,15 MgO, CO_2; 4,83 FeO, CO_2 (Summe 98,30).

Vgl. auch Kalksteine und Dolomite in dem Bericht über chemische Geologie.

Fr. Schmidt (4) fand in dem Eisenspath von der Eulenlohe unfern Wunsiedel: Eisenspath.

FeO, CO_2	CaO, CO_2	MnO, CO_2	MgO, CO_2	Quarz u. Glimmer	Summe
88,50	5,60	2,50	0,90	1,54	99,04.

Sideroplesit nennt Breithaupt (5) ein Carbonat, welches 2 Aeq. kohlens. Eisenoxydul auf 1 Aeq. kohlens. Magnesia enthält. Er giebt an: R : R = 107°6′, spec. Gew. 3,616 bis 3,660. Fritzsche fand in einem solchen Mineral von Pöhl (spec. Gew. 3,616): (Sideroplesit.)

41,93 CO_2; 45,06 FeO; 12,16 MgO oder 26,58 MgO, CO_2; 73,42 FeO, CO_2.

Als andere Fundorte des Sideroplesits werden Traversella in Piemont und Böhmsdorf bei Schleiz genannt. — Ein verwandtes Mineral von Mitterberg in Tyrol ergab

(1) Aus d. Correspondenzblatt d. zool.-mineral. Ver. zu Regensburg 1858, 11 in Jahrb. Min. 1858, 574. — (2) Pogg. Ann. CV, 147; Jahrb. Min. 1859, 183. — (3) Sill. Am. J. [2] XXV, 224. — (4) Aus d. Correspondenzblatt d. zool.-mineral. Ver. zu Regensburg 1858, 13 in Jahrb. Min. 1858, 472. — (5) Aus d. Berg- u. Hüttenmännischen Zeitung XVII, 54 in Sill. Am. J. [2] XXVI, 348.

bei Kühn's Analyse 4 Aeq. kohlens. Eisenoxydul zu 1 Aeq. kohlens. Magnesia, nämlich :

39,83 CO_2; 51,65 FeO; 0,81 MnO; 7,51 MgO oder 15,23 MgO,CO_2; 84,87 FeO,CO_2.

Zinkspath (Cadmiumzinkspath). Als Cadmiumzinkspath bezeichnet Blum (1) eine bei Wiesloch in Baden als meistens dünner, nierenförmiger, im Inneren meist strahlig-faseriger Ueberzug von Spalten im Dolomit vorgekommene citronen- oder auch wachsgelbe Varietät des Zinkspaths, welche bei der durch Long ausgeführten Analyse ergab :

ZnO,CO_2	CdO,CO_2	CaO,CO_2	FeO,CO_2	MgO,CO_2	ZnO,HO	ZnS	X*)	Summe
89,97	3,36	2,43	0,57	0,32	1,94	0,47	0,45	99,51

*) Sandiger Rückstand.

Zinkblüthe. T. Petersen u. E. Voit (2) untersuchten die Zinkblüthe von Cumillas bei Santander in Spanien : derbe homogene Massen von splitterigem Bruch und rein weißer Farbe, häufig mit eckigen Absonderungen, deren Zwischenräume von Kieselzinkerz und Zinkspath durchsetzt sind: spec. Gew. 3,252. Sie untersuchten Proben, welche aus dem Inneren größerer Stücke erbrochen waren, *Ia* frisch und *Ib* ein Vierteljahr später (nach noch längerer Zeit veränderte sich die Zusammensetzung nicht mehr merklich) : sie theilen auch noch zwei Analysen (*II*) mit, welche M. Braun mit derselben Zinkblüthe anstellte.

Ia :	73,1	ZnO;	15,1	CO_2;	11,8	HO	(Summe 100,0)
Ib :	74,73	„	13,81	„	11,45	„	(„ 99,9)
II :	73,15	„	13,33	„	12,96	„	1,34 beigem. Zinksilicat
	73,83	„	14,32	„	11,87	„	—

Sie bemerken, daſs die Zusammensetzung *Ia* der des auch künstlich erhaltenen (3) basischen Salzes 8 ZnO, 3 CO_2 + 6 HO, die Zusammensetzung *IIb* aber der Formel ZnO, CO_2 + 2 (ZnO, HO) entspricht.

(1) Jahrb. Min. 1858, 289. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVIII, 48; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 127; Chem. Centr. 1859, 124. Ueber die Lagerungsverhältnisse der Zinkerze bei Santander vgl. Rivière Compt. rend. XLVII, 728; Instit. 1858, 377. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 485.

C. Schnabel (1) fand in erdiger Zinkblüthe von der Grube Bastenberg bei Ramsbeck in Westphalen :

ZnO	CuO	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	CaO	CO_2	HO*)	HO†)	X**)	Summe
64,04	0,62	2,48	0,52	12,30	13,59	2,02	3,88	99,45

*) Hydratwasser. — †) Hygroscopisches Wasser, bei 100° entweichend. — **) In Salzsäure unlöslicher Kieselrest. — Das Mineral enthält auch Spuren von Magnesia, Manganoxydul und Schwefelsäure.

Lanthanit. W. P. Blake (2) hat Mittheilungen gemacht über das Vorkommen von Lanthanit bei Moriah, Essex-County, New-York.

Borate; Nitrate. Stasfurtit. Boracit. Ein bei Stasfurt aus bedeutender Tiefe erhaltenes anscheinend derbes Mineral hatte Karsten (3), da es ihm die Zusammensetzung des Boracits ergab, als derben Boracit betrachtet. G. Rose (4) hatte dieses Mineral als Stasfurtit von dem Boracit unterschieden; Chandler (5) hatte auch für den Stasfurtit die für den Boracit angenommene Zusammensetzung gefunden. Dies ergaben auch Analysen, welche nach Heintz' (6) Mittheilung von Siewert und Drenkmann ausgeführt wurden; das zur Beseitigung von beigemengtem Chlormagnesium gepulvert mit heifsem Wasser ausgewaschene, dann geglühte Mineral ergab :

	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)
MgO	30,96	32,04	30,41	30,61	31,11	30,38	30,32	31,28
Fe_2O_3	—	—	—	0,34	0,21	0,19	0,55	
BO_3*)	69,04	67,96	69,59	69,05	68,68	69,43	69,05	68,72

*) Die Borsäure wurde nur in Analyse 7), nach Stromeyer's Methode, direct bestimmt, sonst aus der Differenz.

H. Ludwig (7) fand bei der Untersuchung eines derben, rein weifsen, specksteinartig anzufühlenden Stückes Stasfurtit, welches lufttrocken analysirt wurde :

MgCl	MgO	BO_3*)	HO
11,75	23,80	58,45	6,00

*) aus der Differenz; eine directe Bestimmung der Borsäure nach Stromeyer's Methode durch C. Sorge ergab 59,72 pC. Borsäure.

(1) Pogg. Ann. CV, 144; Jahrb. Min. 1859, 80. — (2) Sill. Am. J. [2] XXVI, 245. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1226. — (4) Jahresber. f. 1856, 883. — (5) Daselbst. — (6) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. XI, 265. — (7) Arch. Pharm. [2] XCVI, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 884.

Stassfurtit. Boracit.

Er war der Ansicht, der Stassfurtit könne als ein gewässerter Boracit angesehen werden, welchem eine veränderliche Menge von gewässertem Chlormagnesium anhänge.

Auch Heintz (1) überzeugte sich nun, dafs, wenn gleich das Wasser dem Stassfurtit viel Chlormagnesium entzieht, doch eine noch bedeutendere Menge selbst bei langem Auswaschen darin zurückbleibt und selbst durch wiederholtes Auskochen nicht beseitigt werden kann. Die Analysen von theils mit kaltem, theils mit siedendem Wasser ausgewaschenem Stassfurtit (die Proben 2, 4 und 5 waren von verschiedenen Stücken genommen; 5 war heifs ausgewaschen) ergaben nahezu dieselben Zahlen:

	1)	2)	3)	4)	5)
MgO		30,70		30,44	29,70
Fe_2O_3		0,52	0,41	0,36	0,94
Cl		8,21			8,07
HO	1,63				

Heintz betrachtet hiernach die Zusammensetzung des Stassfurtits als ausgedrückt durch die Formel 2 (3 MgO, 4 BO$_3$) + MgCl, HO.

H. Rose (2) bemerkt hierzu, dafs auch im Boracit von Lüneburg, in dem undurchsichtigen sowohl als in dem ganz klaren, Chlor als wesentlicher Bestandtheil enthalten ist. Weitere Untersuchungen sind im nächsten Jahresberichte zu besprechen.

Boronatrocalcit u. Borocalcit.

Es wurden in diesen Berichten wiederholt (3) die Untersuchungen über die in dem letzten Jahrzehnt bekannt gewordenen, ganz oder theilweise aus gewässertem borsaurem Kalk bestehenden, mit verschiedenen Namen (Hydroborocalcit, Hayesin, Tiza, Boronatrocalcit, Borocalcit u. a.) bezeichneten Mineralien besprochen. Hierhergehörige Mine-

(1) Berl. Acad. Ber. 1858, 673; J. pr. Chem. LXXVI, 243; Chem. Centr. 1859, 129; Instit. 1859, 226. — (2) Berl. Acad. Ber. 1858, 674; J. pr. Chem. LXXVI, 244; Chem. Centr. 1859, 130; Instit. 1859, 227. — (3) Jahresber. f. 1849, 779; f. 1853, 852; f. 1854, 867; f. 1856, 884; f. 1857, 697.

ralien haben 1858 Helbig und Reichardt untersucht; Beide solche Massen, wie sie jetzt zur Darstellung von Borax in den Handel gebracht werden. Helbig fand, wie W. Stein (1) mittheilt, in einem angeblich aus Süd-Amerika stammenden, schmutzig-graue bis weifse unregelmäfsige Knollen bildenden Mineral (die Knollen zeigten beim Zerbrechen stellenweise, namentlich an der Peripherie, eine hellbraune pulverige Substanz eingemengt; die Hauptmasse bestand aus einem Haufwerk fettglänzender durchscheinender schneeweifser Krystallschuppen) : Boronatrocalcit. Borocalcit.

HO*)	CaO	NaO	BO_3**)	NaCl	MgO u. SiO_3
32,61	14,03	5,17	46,46	1,89	Spuren

*) bei 100° entweichen 7,5 pC., bis 200° noch 19,25, über 200° 5,86 pC. — **) aus der Differenz.

wonach die Formel $3 CaO, NaO, 4 HO, 8 BO_3 + 18 HO$ aufgestellt wird. — Reichardt (2), welcher auch eine Zusammenstellung der Untersuchungen über diesen Gegenstand gegeben hat, analysirte *a* eine einem deutschen Handlungshause (aus Chile?) zugesandte Probe, *b* eine direct aus Lima gekommene Substanz. Beide Mineralien bildeten kugelförmige, im Wesentlichen aus zusammengehäuften feinen seideglänzenden Nadeln bestehende Stücke. Die Untersuchung der möglichst gereinigten feinen Nadeln ergab :

	HO*)	HO**)	Unlösl.	Cl	SO_3	CaO	BO_3†)	NaO
a	1,38	33,53	—	0,94	0,53	11,56	52,05	Spur
b	0,87	33,67	0,67	1,21	1,07	12,10	50,42	Spur

*) bei 100° entweichend. — **) bei Rothglühhitze entweichend. — †) aus der Differenz bestimmt.

und nach Abrechnung von Chlorcalcium und schwefels. Kalk giebt Reichardt diesem Mineral die Formel $CaO, 4 BO_3 + 10 HO$.

Wir fügen hier gleich noch die von Barreswil (3) (1859) mitgetheilten Resultate der Analysen hinzu, welche Salvétat mit dem Mineral aus der Provinz Carapaca in

(1) Aus d. Polytechn. Centralbl. 1858, 147 in Dingl. pol. J. CXLVII, 318; Chem. Centr. 1858, 584. — (2) Arch. Pharm. [2] XCVI, 257. — (3) Rép. chim. appliquée I, 215.

Peru (aus der Nähe des Hafens Iquique) angestellt hat. Dieses Mineral bildet Knollen, die aus seideartig glänzenden Krystallen bestehen. Salvétat habe bei der Untersuchung solcher Massen erhalten :

	HO	BO_3	CaO	Erdiges	SO_3	NaO	Cl	Na	J u. Br
1)	41,25	12,11	16,32	8,00	10,66	8,96	2,71	1,50	Spur
2)	45,50	30,18	11,00	2,50	2,72	7,24	1,73	1,13	Spur
3)	35,00	34,74	15,78	2,90	0,34	8,33	8,49	0,32	Spur

Natronsalpeter.

Bezüglich der das salpeters. Natron im Chilisalpeter begleitenden Substanzen fand E. Reichardt (1), dafs die am Ort seines Vorkommens bei der ersten Reinigung des Salzes durch Umkrystallisiren erhaltene Mutterlauge in 100 enthält :

MgCl	MgO, SO_3	KaO, JO_5	NaCl	NaO, NO_5	HO *)	HO **)
1,12	2,21	0,44	8,59	23,30	57,41	6,93

*) Wasser, bei 160° entweichend. — **) Weiteres Wasser, und Verlust.

Fluoride; Chloride. Flufsspath.

Tamnau (2) beschrieb das Zusammenvorkommen von zweierlei Krystallformen (O und ∞O∞ . 2O∞) von violettem Flufsspath in derselben Druse, von Schlackenwald in Böhmen.

Grailich (3) fand an Flufsspath von Beeralston in Devonshire aufser ∞O∞, 7/2 O7 und ∞O auch noch untergeordnet auftretend die Flächen 7/2 O 7/2, 25/6 O 25/2 und 9/2 O∞. Grailich untersuchte ferner die verzogenen und verkrümmten Flufsspathkrystalle von Zschoppau in Sachsen, welche rhomboëdrische und scalenoëdrische Formen zeigen; nach ihm ist die Hauptform der Zschoppauer Krystalle eine scalenoëdrische Partialform von 3O∞, die vorkommenden Rhomboëder Partialformen von 3O3.

Schafhäutl hatte früher (4) auf Grund seiner Untersuchung des blauen Flufsspaths von Wölsendorf bei Nabburg in der bayr. Oberpfalz den bei dem Zerkleinern

(1) Arch. Pharm. [2] XCVI, 184; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 888. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 227; Jahrb. Min. 1859, 801. — (3) Krystallographisch-optische Untersuchungen 70. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLVI, 344.

dieses Minerals auftretenden Geruch einem Gehalt an der Chlorverbindung zugeschrieben, die in dem Chlorkalk enthalten ist. Auch Schönbein (1) hat jetzt diese Flufsspathvarietät untersucht und kommt gleichfalls zu dem Resultat, dafs unterchlorigs. Kalk darin enthalten ist. Schafhäutl (2) erinnert an seine früheren Versuche, und theilt Näheres darüber mit, unter welchen Verhältnissen dieser Flufsspath vorkommt.

Rammelsberg (3) fand in durchsichtigem Steinsalz von Stasfurt : Steinsalz.

97,55 NaCl; 0,45 NaO, SO_3; 0,28 MgO, SO_3; 5,01 CaO, SO_3; 0,30 HO.

In drei verschiedenen Stücken desselben Steinsalzes fanden, wie Heintz (4) mittheilt, *1*) Schöne, *2*) Benemann, *3*) Scholz :

	Na	Cl	CaO, SO_3	KCl	MgCl	CaCl
1)	39,74	59,99	0,27	Spur	Spur	Spur
2)	39,22	59,20	0,99	—	0,24	0,53
3)	39,11	59,61	0,35	—	0,24	0,04

In Carnallit (5) von Stasfurt von milchweifser Farbe (in Folge der Abwesenheit von beigemengtem Eisenoxyd) fand Siewert, wie Heintz (6) mittheilt : Carnallit.

MgCl	KCl	NaCl	CaO, SO_3	HO
36,03	27,41	0,23	1,14	36,33-38,01,

übereinstimmend mit der früher gefundenen Zusammensetzung 2 MgCl + KCl + 12 HO.

Wie Scacchi (7) mitgetheilt hat, ist der seltene Cotunnit jetzt wieder, als Sublimationsproduct auf Lava vom Ausbruch des Vesuvs 1855, in dem Fosso della Vetrana vorgekommen. Cotunnit.

(1) Aus d. Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Basel in J. pr. Chem. LXXIV, 325; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 783. — (2) J. pr. Chem. LXXVI, 129. — (3) Aus d. Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 379 in Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. XI, 395. — (4) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. XI, 345. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1856, 884. — (6) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. XI, 348. — (7) Compt. rend. XLVI, 496; Bull. géol. [2] XV, 376.

Atakamit.

Bibra (1) hat das Vorkommen des Atakamits in der Algodon-Bay in Bolivien beschrieben, die bezüglich dieses Minerals vorliegenden Analysen zusammengestellt und eine eigene mitgetheilt, bei welcher er gefunden :

CuO	Cu	Cl	HO	SiO_3	Summe
56,09	14,54	16,11	12,13	0,91	99,60.

Pseudomorphosen u. Aehnliches.

Blum (2) beschrieb Krystalle von Granat, von Auerbach an der Bergstraſse, welche, wie die früher von Reuſs (3) beschriebenen von Arendal in Norwegen, im Inneren aus Kalkspath bestehen, und Bleiglanzkrystalle von Neudorf am Harz, welche auſsen eine dünne Bleiglanzlage zeigen, im Inneren aber gleichfalls aus Kalkspath bestehen; Blum ist der Ansicht, es sei hier keine Pseudomorphose sondern gleichzeitige Entstehung anzunehmen. — A. Knop (4) hat die im Hochstätter Thale bei Auerbach an der Bergstraſse vorkommenden, im Inneren u. a. namentlich Kalkspath, Epidot und Quarz enthaltenden Granatkrystalle und die Art ihres Vorkommens beschrieben, und spricht sich dagegen aus, daſs hier Pseudomorphosen, dafür, daſs Kernkrystalle oder Perimorphosen im Sinne Scheerer's anzunehmen seien. Volger (5) vertheidigt, daſs hier Pseudomorphosen vorliegen. Scheerer (6) erinnert, daſs er die von ihm noch als Perimorphosen betrachteten, Krystalle von Arendal, die bei äuſserer Form des Granats und aus derselben bestehender Hülle im Inneren Kalkspath enthalten, schon vor Reuſs beschrieben hat (7).

Gieseckit.

G. J. Brush (8) beschrieb groſse Krystalle von Diana, Lewis-County, New-York, welche ihm Gieseckit, und zwar

(1) Aus d. Abhandl. d. naturhist. Gesellsch. zu Nürnberg, II. Heft 1858, 221 in Jahrb. Min. 1858, 515. — (2) Aus d. Verhandl. d. naturhist.-med. Ver. zu Heidelberg vom 8. Febr. 1858 in Chem. Centr. 1858, 336. — (3) In der im Jahresber. f. 1853, 850 angef. Abhandl. — (4) Jahrb. Min. 1858, 33. — (5) Jahrb. Min. 1858, 393. — (6) Jahrb. Min. 1859, 51. — (7) In d. Berg- u. Hüttenmännischen Zeitung, 1852, 667. — (8) Sill. Am. J. [2] XXVI, 64; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 453; Sill. Am. J. [2] XXVI, 350.

als Umwandlungsproduct von Nephelin, zu sein scheinen. Gieseckit. Sie kommen in körnigem Kalkstein mit Augit und Magnetkies vor. Einige Krystalle zeigen deutliche Spaltbarkeit parallel den Flächen des hexagonalen Prismas, andere, deren Bruch wachsartig ist, nicht. Auch die Winkel der Flächen zeigen beträchtliche Schwankungen. Brush schliefst hieraus, dafs die Krystalle Pseudomorphosen sind, und aus der Krystallform und dem Habitus derselben, dafs sie wahrscheinlich umgewandelter Nephelin sind. Dieselben zeigen das hexagonale Prisma mit der Endfläche, und Abstumpfungsflächen an den Combinationsecken der beiden ersteren Formen; diese Abstumpfungsflächen sind gegen die Endfläche unter 133 bis 137° (manchmal zeigen sich noch gröfsere Schwankungen), meistens unter 135 bis 136° geneigt. Die Härte ist = 3 bis 3,5, das spec. Gew. = 2,736 bis 2,75. Die Farbe ist erbsengrün bis lauchgrün, der Glanz meist schwach, oft wachsartig; in dünnen Schichten ist das Mineral durchscheinend. Vor dem Löthrohr wird es undurchsichtig und schmilzt es zu weifsem Email. Die Analysen *A* eines keine Spaltbarkeit zeigenden, *B* eines deutliche Spaltbarkeit zeigenden, *C* eines aus spaltbarer und nicht spaltbarer Masse gemengten Krystalls ergaben (in diesen drei Analysen wurde alles Eisen als Oxydul gerechnet; directe Bestimmungen gaben in *B* einmal 0,27 pC. Fe_2O_3 u. 0,72 FeO, ein zweitesmal 0,27 pC. Fe_2O_3 und 0,81 FeO) :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	CaO, CO_2
A	45,55	31,62	0,88	2,42	3,38	1,06	8,11	7,32	0,42
B	45,75	31,25	1,05	1,96	3,59	0,67	8,47	6,58	0,56
C	45,70	31,65	1,10	2,21	3,46	0,90	8,06	7,01	—

Brush vergleicht diese Zusammensetzung mit der sehr nahe kommenden für Liebenerit und Pinit gefundenen, und vermuthet, diese pseudomorphen Mineralien mögen in einerlei Weise entstanden sein. Er macht auch darauf aufmerksam, dafs die Zusammensetzung einiger Agalmatolithe der der vorhergehenden Mineralien nahe kommt.

Nach Descloizeaux (1) verhalten sich Gieseckit und Liebenerit im polarisirten Lichte in gleicher Weise, und zwar wie amorphe Substanzen; er betrachtet es als wahrscheinlich, dafs beide Pseudomorphosen nach Nephelin sind.

Spreustein. R. Blum (2) hatte den s. g. Spreustein aus dem Zirkonsyenite Norwegens für eine Pseudomorphose von Natrolith nach Nephelin erklärt, Scheerer (3) denselben als eine Paramorphose von Natrolith betrachtet, Dauber (4) denselben für eine Pseudomorphose nach Feldspath erklärt. Blum hat jetzt (5) gegen Scheerer zunächst die pseudomorphe Natur dieses Minerals vertheidigt, ferner festgehalten, dafs unter den Spreustein-Vorkommnissen sich Pseudomorphosen nach Nephelin finden, aber auch zugegeben, dafs andere Formen nicht auf die des Nephelins zu beziehen sind. Der noch unveränderte, farblose oder weifse durchsichtige bis durchscheinende Kern eines Spreustein-Krystalls ergab die Eigenschaften des Oligoklas, nur dafs er durch concentrirte Salzsäure vollständig zerlegbar war. Carius fand in diesem Kern, nach dem Trocknen bei 100°, in zwei Analysen :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
60,26	24,72	0,22	2,55	0,82	1,75	8,54	98,86
60,53	24,90	0,54	2,25	0,74	10,29		99,25,

und in der röthlichen, ganz das Ansehen des Mesotyps besitzenden Hülle :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Alkalien *)	Wasser
46,08	26,36	1,64	0,99	0,08	11,75	13,10

*) aus der Differenz bestimmt.

Blum betrachtet es bezüglich der Spreustein-Krystalle als entschieden, dafs sie Pseudomorphosen und keine Paramorphosen sind, und dafs es keinen Paläo-Natrolith gegeben hat.

(1) In der S. 674 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1852, 901. — (3) Jahresber. f. 1853, 861; f. 1854, 878. — (4) Jahresber. f. 1854, 873. — (5) Pogg. Ann. CV, 133.

Dauber (1) hat nachträglich eine Vergleichung der Resultate seiner (nur mit dem Anlegegoniometer unter ungünstigen Umständen ausführbaren) Messungen an den besten Spreustein-Exemplaren der Krantz'schen Sammlung mit den Winkeln des Feldspaths gegeben; die Differenzen betragen 1 bis 3°. Er ist der Ansicht, dafs kein ausreichender Grund vorhanden ist, den Kern in dem von Blum und Carius untersuchten Spreustein für Oligoklas zu halten; da in der Analyse desselben das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO und R_2O_3 nicht wie 1 : 3 sondern wie 1 : 3,35 gefunden wurde, scheint ihm bereits eingetretene theilweise Zersetzung angedeutet, und er hebt hervor, dafs man dann, wo auch ein Verlust an Kieselsäure denkbar ist, auch mit demselben Rechte wie Oligoklas einen durch grofsen Natrongehalt ausgezeichneten Orthoklas als die ursprüngliche Substanz voraussetzen kann.

T. S. Hunt (2) erhielt bei der Analyse von Rensselaerit *a* von Grenville in Canada, *b* von krystallisirtem von Canton, New-York, folgende Resultate : Rensselaerit.

a : 61,60 SiO_3; 31,06 MgO; 1,58 FeO; 5,60 HO (Summe 99,79)
b : 61,10 „ 31,63 „ 1,62 „ 5,60 „ („ 100,05),

wonach die Zusammensetzung die des Talks ist. Die Härte ist 2,5 bis 3,0, das spec. Gew. 2,757, die Structur körnig, die Farbe grünlich-weifs bis blafs-meergrün; das Mineral ist durchscheinend, gepulvert seifig anzufühlen. Dana (3) erinnert, dafs nach Beck (4) die Krystalle Augitform haben und das Mineral eine Pseudomorphose nach Augit ist.

(1) Pogg. Ann. CVI, 501. — (2) Aus Logan's Report of the progress of the geological survey of Canada 1857, 454 in Sill. Am. J. [2] XXV, 414. Ein dem Aphrodit etwas ähnliches, unter dem Nagel Wachsglanz annehmendes, gelblich-weifses erdiges Mineral füllt Spalten in dem Rensselaerit von Grenville; es ergab bei Hunt's Analyse 46,66 pC. SiO_3, 38,05 MgO (aus der Differenz), 1,33 FeO, 13,96 Glühverlust. — (3) Sill. Am. J. [2] XXV, 414. — (4) Mineralogy of New-York (Albany, 1842), 297.

Umgewandelter Leucit.

Die Krystalle vom Eichberg bei Rothweil am Kaiserstuhl, welche C. Stamm (1) nach seiner Analyse für Analcim erklärte, werden von G. Rose (2) und von Blum (3) als zersetzte Leucitkrystalle betrachtet und den von Rammelsberg (4) untersuchten, zu einer kaolinartigen Masse umgewandelten Leuciten von der Rocca Monfina verglichen.

Umgewandelter Tremolit?

Ein als Miaskit bezeichnetes Mineral fand A. Gages (5) demjenigen sehr ähnlich, welches von Miask als Miaskit nach Paris geschickt, hier durch Dufrénoy (6) als von G. Rose's Miaskit (einem aus weifsem Feldspath, grauem Eläolith und schwarzem Glimmer bestehenden Gestein) verschieden und zwar als Dolomit erkannt wurde. Das aus parallelen Fasern bestehende Mineral ergab :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	HO*)	X**)	Summe
57,483	40,510	0,375	0,289	1,595	100,202

*) und organische Substanz. — **) in verdünnter Salzsäure Unlösliches.

Das bei dem Behandeln des Minerals mit verdünnter Salzsäure ungelöst bleibende asbestartige Skelett ergab die Zusammensetzung :

68,181 SiO_3; 28,909 MgO; 2,181 Al_2O_3 (mit Spur Fe_2O_3) (Summe 99,271).

Gages betrachtet das Skelett als aus Tremolit, durch Wegführen des Kalks aus demselben, gebildet.

Verschiedene Pseudomorphosen.

Richthofen (7) hat in seinen Untersuchungen über die Bildung und Umbildung einiger Mineralien in Süd-Tyrol auch über hier vorkommende Pseudomorphosen Mittheilungen gemacht.

Ueber Pseudomorphosen von Gediegen-Kupfer nach Arragonit, wie er selbst (8), Breithaupt (9) und Kenn-

(1) Jahresber. f. 1856, 863. — (2) Pogg. Ann. CIII, 521; Jahrb. Min. 1858, 686. — (3) Jahrb. Min. 1858, 291. — (4) Jahresber. f. 1856, 858. — (5) Phil. Mag. [4] XV, 180; im Ausz. J. pr. Chem. LXXVI, 63. — (6) Traité de minéralogie (1837) III, 770. — (7) Wien. Acad. Ber. XXVII, 293. — (8) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. II, 30; V, 370; X, 165. — (9) Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1853, 401.

gott (1) sie schon früher beschrieben, von Corocoro in Peru, hat Söchting (2) weitere Mittheilungen gemacht. Verschiedene Pseudomorphosen.

G. Rose (3) beschrieb Pseudomorphosen von Schwefelkies nach Magnetkies, aus den Gruben bei Freiberg.

Hugo Müller (4) beschrieb Pseudomorphosen von Zinnober (dieser ergab 85,12 Hg; 14,35 S; Summe 99,47) nach einem tetraëdrisch oder ähnlich krystallisirenden Mineral, wahrscheinlich Fahlerz oder Kupferkies. Dieselben kommen vor in Realgar (vgl. S. 681), in der Eugenia-Grube bei Pola-de-Lena in Asturien.

Ueber eine, stellenweise in Höhlungen Schwefel enthaltende, Pseudomorphose von amorphem Quarz nach Cölestin, von Girgenti in Sicilien, (es wurden darin gefunden 98,80 pC. Kieselsäure und 1,78 schwefels. Strontian) und über die Entstehung derselben haben R. Blum und L. Carius (5) Mittheilungen gemacht.

Albr. Müller (6) hat, zugleich mit den im letzten Jahresber., S. 700 erwähnten Pseudomorphosen von Brauneisenstein nach Granat, auch Pseudomorphosen von Brandisit (Disterrit) nach Fassaït, vom Monzoniberg in Tyrol, und von Brookit nach Sphen, von dem Steinbruch St. Philipp bei Markirch in den Vogesen, beschrieben.

E. J. Chapman (7) fand octaëdrische Krystalle, die schwach magnetisch waren und ein rothes Pulver ergaben, in einem Feldspathgestein (losen Block) am Bass-Lake in West-Canada; er erörtert, ob diese Krystalle Pseudomorphosen nach Magneteisen oder octaëdrisches Eisenoxyd

(1) Jahresber. f. 1857, 700. — (2) Pogg. Ann. CIV, 382; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XI, 456. — (3) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 98; Jahrb. Min. 1859, 82. — (4) Chem. Soc. Qu. J. XI, 240. — (5) Pogg. Ann. CIII, 628. — (6) Aus d. Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. in Basel 1857, 568 in Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. XI, 392; Jahrb. Min. 1858, 692, 820. — (7) Aus d. Canadian Journ., 1858, Nr. 16 in Sill. Am. J. [2] XXVI, 355.

seien, und spricht sich für ersteres aus. (Ueber octaëdrische Eisenoxyd-Krystalle vgl. auch S. [illegible] f. u. [illegible].)

Nach **Hassenkamp** (1) kommen am Pferdskopf in der Rhön Hornblendekrystalle vor, die zu einer bräunlichrothen, dem Kaolin ähnlichen Masse umgewandelt sind.

Pagels (2) beobachtete an dem Basalt vom Bärenstein im sächsischen Erzgebirge die allmälige Umwandlung darin enthaltener Augitkrystalle zu thoniger Masse. **Tamnau** beschrieb Augitkrystalle aus der Gegend von Bilin in Böhmen, die zu einer zerreiblichen gelben, thon- oder lehmartigen Masse umgewandelt sind (3), und eine theilweise Umwandlung eines grofsen Turmalinkrystalls zu einer dunkelgrünen, dickblätterigen, pinitähnlichen Masse (4).

Hessenberg (5) beschrieb Pseudomorphosen von Schwerspath nach Kalkspath (−R³), von Przibram.

Organoïde. Honigstein.

Als Honigstein erkannte **Ouchakoff** (6) ein auf bituminösem Holz aufsitzendes Mineral aus der Grube Dmitrievsk im Bergwerk Aginsk, District Nertschinsk.

Erdharze.

Ueber die als Nefte-gil oder Neftedegil und Kir bezeichneten Erdharze, von der Naphta-Insel Tscheleken im kaspischen Meere und benachbarten Localitäten, hat **C. E. v. Baer** (7) Mittheilungen gemacht; **J. Fritzsche** (8) über dieselben Substanzen und über Ozokerit von verschiedenen Fundorten (nach **Fritzsche** kommt Ozokerit auch auf Tscheleken, an der Westküste des kaspischen Meeres und

(1) Aus d. Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg IX, [illegible]; Jahrb. Min. 1859, 297. — (2) Dissertatio de basaltae in argillam transmutatione (Berlin, 1856), 29. — (3) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 9. — (4) Daselbst, 12. — (5) In der S. 689 angef. Abhandl. 265. — (6) Petersb. Acad. Bull. XVI, 301; J. pr. Chem. LXXIV, [illegible]; Chem. Centr. 1856, 428; Instit. 1858, 298. — (7) Petersb. Acad. Bull. XV, Nr. 12 u. 13; J. pr. Chem. LXXIII, 220; Chem. Centr. 1858, [illegible]. — (8) Petersb. Acad. Bull. XVI, 241; J. pr. Chem. LXXIII, 321; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 506; Jahrb. Min. 1858, 468.

in der Kabarda vor), R. Hermann (1) über den Neftedegil von Tschelekän, ein als Baikerit bezeichnetes Erdharz aus den Umgebungen des Baikalsee's und über das Vorkommen von Asphalt in der kleinen Tschetschna.

Gümbel (2) beschrieb das Vorkommen von Dopplerit im Dachelmoos bei Berchtesgaden. Dopplerit.

(1) J. pr. Chem. LXXIII, 220; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 503, 516 f. Das feste, paraffinähnliche Destillationsproduct des Neftedegils nennt Hermann *Keron*. — (2) Jahrb. Min. 1858, 278.



Chemische Geologie.

Allgemeines. Wärmeleitung in Gesteinen.

W. Hopkins (1) hat die Wärmeleitungsfähigkeit solcher Substanzen untersucht, die in grofsen Massen zur Bildung der Erdrinde beitragen. Er findet diese Leitungsfähigkeit bei verschiedenen Gesteinen sehr verschieden (bei Eruptivgesteinen im Allgemeinen gröfser als bei Sandsteinen, und bei Kalksteinen und Thonen durchschnittlich kleiner als bei letzteren; unter verstärktem Druck ist das Leitungsvermögen nur wenig vergröfsert; Zertheilung verringert dasselbe; Feuchtigkeit erhöht dasselbe beträchtlich); hieraus, zusammengehalten damit, dafs doch in den verschiedensten Terrains die Erdwärme bei nahezu gleichviel tieferem Eindringen um gleichviel zunimmt, schliefst er, dafs man für die Erdwärme nicht blofs eine centrale Ursache, sondern auch eine an der Oberfläche wirkende anzunehmen habe. — Maclaren (2) hat hieran Betrachtungen über die mit der Temperatur veränderliche Höhe von Bergen geknüpft.

Gesteinsbildung.

Bezüglich Dessen, was Hüttenproducte über Gesteinsbildung kennen lehren können, ist hier nochmals an K. C. v. Leonhard's S. 673 angeführte Schrift zu erinnern.

(1) Phil. Mag. [4] XV, 310; Ann. ch. phys. [3] LIII, 500; ausführlich Phil. Trans. f. 1857, Part III, 805. — (2) Sill. Am. J. [2] XXVI, 274, aus Edinb. New Phil. Journ. VII, 170.

Gesteinsbildung.

Auf welche Gründe hin Sorby die Ansicht vertheidigt, dafs der Granit nicht lediglich auf dem Wege feurigflüssiger Bildung, sondern auf dem Wege wässerig-feuriger Bildung entstanden sei, wurde S. 674 f. besprochen.

Delesse (1) untersuchte mehrere Gesteine mit prismatischer Structur auf ihren Wassergehalt und ihr spec. Gew. in der Mitte der Prismen (*a*) und in den äufseren Theilen (*b*; wo Verwitterung bemerkbar war, wurde die zu untersuchende Probe unterhalb der Verwitterungsrinde genommen). Er fand :

	Wasser		spec. Gew.	
	a	*b*	*a*	*b*
Trachyt von Island	0,65	1,00	2,494	2,478
Trachyt von der Insel Ponza	0,90	1,00	2,469	2,439
Phonolith von der Insel Lamlash	1,25	1,60	2,541	2,509
Trapp von Antrim	1,35	1,35	2,911	2,857
Basalt	1,30	1,50	2,930	2,933
Basalt	0,48	1,20	3,030	3,030
Basalt	1,80	1,90	2,924	2,916
Basalt	0,85	1,15	3,053	3,030
Basalt	0,70	1,00	3,044	3,008

Delesse ist der Ansicht, dafs der etwas gröfsere Wassergehalt und das etwas geringere spec. Gew. in den äufseren Theilen nicht, oder nicht allein, die Folge der Einwirkung von Atmosphärilien seien, sondern diese Verschiedenheit der inneren und der äufseren Theile gleich bei der Gesteinsbildung, in Folge ungleicher Vertheilung der die ursprüngliche Masse zusammensetzenden Theile und gröfserer Contraction bei der Krystallbildung, eingetreten sei.

Ueber Gesteinsbildung auf nassem Wege, Infiltration von Kieselsäure und Kalk, Erhärten von Gesteinen an der Luft u. a. hat Kuhlmann (2) weitere Mittheilungen gemacht, Villeneuve (3) über die Lagerungsverhältnisse und die Bildung kieselsäurehaltiger Kalksteine.

(1) Compt. rend. XLVII, 448. — (2) Ann. min. [5] XIII, 209. — (3) Ann. min. [5] XIII, 257.

Gesteins-bildung.

T. S. Hunt (1) hat seine Ansichten über die wahrscheinliche Bildung einiger magnesiahaltiger Gesteine, die er sich durch freiwillige Verdunstung magnesiahaltiger Wasser entstanden denkt, mitgetheilt.

Nach Baroulier (2) werden vegetabilische Substanzen (Sägespäne, Stengel, Blätter), wenn in feuchtem Thon stark zusammengepreſst und, zuletzt bis auf 200-300°, andauernd erhitzt, so daſs die Dämpfe und Gase nur sehr langsam entweichen können, zu Massen, welche den verschiedenen Arten Steinkohle ganz vergleichbar sind.

A. Rivière (3) ist der Ansicht, zur Erklärung der Bildung gewisser Steinkohlenflötze sei die Mitwirkung von kohlenstoffhaltigen Gasen anzunehmen. Er schlieſst dies aus Beobachtungen über die Einwirkung, welche Leuchtgas, das aus unterirdisch gelegten Röhren entweicht, auf das umgebende Erdreich ausübt. Es werde das an undichten Stellen der Röhren befindliche Erdreich nach einer gewissen Zeit unter gewissen Umständen mehr oder weniger mit Kohle und Bitumen imprägnirt, so daſs es zu einer brennbaren Substanz und so schwarz wie unreine Steinkohle werden könne; die Art des Erdreichs habe einen wesentlichen Einfluſs auf die Absorption, sofern die letztere in etwas feuchter thoniger und mit vegetabilischen und thierischen Resten beladener Erde stärker, in trockenem Sand hingegen sehr schwach sei; bei beträchtlicher Dicke der überliegenden Schichten sei die Absorption gröſser; die absorbirenden Substanzen nehmen an Gewicht und manchmal auch an Volum zu; vegetabilische Reste werden allmälig zu kohleartigen Substanzen umgewandelt, welche, je nach der Art der Destillation und der Reinigung des Leuchtgases, mehr oder weniger bituminös seien; metallhaltige

(1) Phil. Mag. [4] XVI, 376; theilweise Instit. 1859, 129. — (2) Compt. rend. XLVI, 376; Chem. Centr. 1858, 368. Vgl. Jahresber. f. 1850, 540 f.; f. 1857, 492. — (3) Compt. rend. XLVII, 646; Instit. 1858, 359.

Substanzen werden angegriffen, mehr oder weniger zu Oxyden, schwefels. oder schwefligs. Salzen umgewandelt, und solche Substanzen, als Bestandtheile organischer Reste, würden vermuthlich zu Schwefelmetallen oder kohlens. Salzen umgewandelt, wenn das einwirkende Gas weniger rein und die Einwirkung hinlänglich andauernd wäre, und wenn gewisse Umstände andere Reactionen begünstigten. Ohne der jetzt herrschenden Theorie über die Steinkohlenbildung durchweg entgegentreten zu wollen, glaubt Rivière doch, für gewisse Fälle sei anzunehmen, die Hauptmasse der Kohle sei durch die Einwirkung kohlenstoffhaltiger Gase, die aus dem Erdinnern emporstiegen, auf Schichten, welche vegetabilische Reste einschlossen, entstanden.

Metamorphismus.

In Fortsetzung seiner im vorhergehenden Jahresberichte (1) erwähnten Untersuchungen über den Metamorphismus von Gesteinen hat Delesse weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand gemacht (2). Einer von ihm gegebenen Darstellung der allgemeineren Resultate seiner Forschungen (3) entnehmen wir Folgendes. Bildet ein Eruptivgestein in ein anderes eindringend in diesem eine schärfer begrenzte Masse, so zeigt es sich an den Rändern der letzteren verändert. Die genauere Untersuchung (welche Delesse für Laven, Trapp- und Granitgesteine durchführte) läfst erkennen, dafs die Veränderungen in der Structur und in der Zusammensetzung sich meistens nicht weiter, als einige Decimeter weit, in das Eruptivgestein erstrecken. Sie sind namentlich bemerkbar an weniger mächtigen Gängen. Sie scheinen im Allgemeinen stärker an Laven und Trappgesteinen als an Granitgesteinen stattgefunden zu haben. Nahe an den Rändern eines Ganges wird die Absonderungsstructur des Gesteins schieferähnlich, prismatisch, manchmal breccienartig; das Gestein zeigt sich weniger krystal-

(1) Jahresber. f. 1857, 703. — (2) Compt. rend. XLVII, 219, 495; Jahrb. Min. 1859, 222, 223. — (3) Ann. ch. phys. [3] LV, 296.

Metamorphismus. linisch, mehr körnig und selbst glasig, in einigen Fällen wird seine Structur kugelig, mandelartig oder thonartig. — Das spec. Gew. (bezüglich zahlreich gegebener Zahlenbelege verweisen wir auf die Abhandlung) des Eruptivgesteins ist im Allgemeinen kleiner gegen die Ränder des Ganges hin als in der Mitte; bei den Laven, den Trapp- und namentlich den Granitgesteinen beträgt dieses Kleinerseir des spec. Gew. an den Rändern meistens weniger als 2 pC. von dem des Gesteins in der Mitte, aber bei den Trappgesteinen kann es in einzelnen Fällen 15 pC. übersteigen; bei den Granitgesteinen zeigt sich am Wenigsten eine Gesetzmäfsigkeit in den spec. Gewichten an verschiedenen Stellen eines Ganges, und hier kann das spec. Gew. an den Rändern gröfser sein als in der Mitte. — Der Wassergehalt eines Eruptivgesteins ist im Allgemeinen gröfser in der Nähe der Berührungsfläche mit dem anderen Gestein, als in der Mitte, und dieses Gröfsersein des Wassergehaltes an den Rändern ist namentlich beträchtlich, wenn das umgebende Gestein Kalkgestein ist. Delesse hebt besonders hervor, dafs ein Wassergehalt in Laven und vulkanischen Gesteinen bestimmt nachgewiesen ist; bei dem Eindringen in ein wasserhaltiges Gestein kann der Wassergehalt einer Lava in der Nähe der Ränder des Ganges noch erheblich zunehmen, und dann wird die Structur der Lava im allgemeinen glas- und harzartig. — Kohlensäure ist in erheblicher Menge in gewissen Eruptivgesteinen, namentlich in Trappgesteinen, enthalten, und zwar manchmal in gröfserer Menge, als in dem umgebenden (manchmal kohlensäurefreien) Gestein, in den mit dem letzteren in Berührung stehenden Theilen; Delesse ist der Ansicht, dafs der Kohlensäuregehalt von Eruptivgesteinen keineswegs immer auf Zersetzung des Gesteins oder einer Zuführung von Aufsen im Allgemeinen beruht, sondern dafs er als ein ursprünglicher in einzelnen solchen Gesteinen, namentlich Trappgesteinen, zu betrachten ist. Der Kohlensäuregehalt ist übrigens in Eruptivgesteinen sehr wechselnd; in Granitgesteinen

ist er = 0 oder doch sehr gering, und manchmal gegen die Ränder hin kleiner als in der Mitte; bei Trappgesteinen hat meistens das Gegentheil statt; namentlich, wenn das umgebende Gestein Kalkgestein ist, zeigt sich dies. Die, ohnehin in Eruptivgesteinen meistens nur in kleiner Menge vorhandenen kohlens. Salze verschwinden bei der Zersetzung jener Gesteine. — Wird in einem Eruptivgestein die Structur verändert, so kann dies unter Gleichbleiben der Zusammensetzung geschehen; gewöhnlich wird indessen auch die letztere verändert, und manchmal ist dann die Zusammensetzung eine zwischen der ursprünglichen des Eruptivgesteins und der der umgebenden Felsart in der Mitte liegende. Ist das Eruptivgestein ein Trapp- oder Granitgestein, so bildet sich an seinen Rändern häufig ein wasserhaltiges Silicat, meistens ein magnesiahaltiges; dies läfst sich bei verschiedenen umgebenden Gesteinen, namentlich aber bei Einwirkung von krystallinischem Kalkstein wahrnehmen. Die dann stattfindende Abänderung in der Zusammensetzung wird durch folgende Analysen verdeutlicht: Metamorphismus.

I metamorphischer Hyperit, welcher einen Gang in weifsem, Brucit enthaltendem Marmor bei Predazzo in Tyrol bildet; *II* metamorphischer Basalt, welcher eine kleine Verzweigung in Kalkspath bildet, von Irland; *III* metamorphischer Trapp, die äufsere Rinde eines in Kreide liegenden Knollens, von Irland; *IV* metamorphischer Trapp von Woodburn in Irland (die Probe ist von der Berührung mit der Kreide genommen, welche da krystallinisch geworden ist).

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	NaO	KO	HO
I	39,80	15,10	7,00	—	12,70	19,00		0,80 *)	5,60
II	27,70	11,25	28,80	Spur	18,63	2,45		2,50 *)	8,67
III	42,28	9,42	7,71	Spur	15,28	9,78		2,08 *)	13,50
IV	37,03	14,53	2,79	1,06	19,81 *)	5,86	0,71	0,18	18,08

*) aus der Differenz.

Die Zusammensetzung eines solchen wasser- und magnesiahaltigen Silicats ist ganz verschieden von der des Gesteins, welches es entstehen liefs; es hat allgemein ein geringeres spec. Gewicht, ist weniger steinartig und weicher; es enthält mehr Wasser und Magnesia, weniger Kieselsäure, Thonerde und Alkalien. Es ist gewöhnlich kein bestimmtes

Metamorphismus. Mineral; Delesse schlägt vor, es als Magnesia-Trapp oder Magnesia-Eurit zu benennen, je nachdem es durch Metamorphismus eines Trapp- oder eines Granitgesteins entstanden ist. Schliefslich bemerkt Delesse noch, dafs an den Salbändern von Eruptivgesteinen oft wasser- und magnesiahaltige Silicate als bestimmte Mineralien auftreten, und dafs sich in der Nähe der Berührungsstellen zwischen dem Eruptivgestein und dem umgebenden Gestein namentlich noch Carbonate, Quarz, Granat, Idokras und Epidot finden.

Daubrée's Versuche über die Umwandlung von Gesteinen bei der Einwirkung von überhitztem Wasser, und dafs unter solchen Umständen, wenn die Bestandtheile des Feldspaths vorhanden sind oder zu kiesels. Thonerde kiesels. Alkali in dem Wasser zugeführt wird, krystallisirte feldspathartige Mineralien sich bilden können, wurden im vorhergehenden Jahresberichte (S. 164 f.) besprochen und auch (S. 704 desselben Berichtes) erwähnt, dafs Daubrée selbst erörtert hat, welchen Antheil an dem Metamorphismus von Gesteinen solche Wirkungen auf nassem Wege haben können. Daubrée's Betrachtungen (1) in dieser Richtung schliefsen sich die anderer Geologen an; wir nennen hier nur kurz die von Virlet d'Aoust (2) über den normalen Metamorphismus, und die weiteren Mittheilungen von T. S. Hunt (3) über die Einwirkung von Wasser, welches kiesels. Alkali zuführt, auf aus Quarz und Erdcarbonaten gemengte und auf thonige Gesteine und die Bildung von Feldspathen und anderen krystallisirten Mineralien unter diesen Umständen. Auch an Kuhlmann's, S. 749 erwähnte, weitere Mittheilungen ist hier zu erinnern.

Gesteinszersetzung. Ueber die Einwirkung, welche warmes, kiesels. Alkali enthaltendes Wasser auf Gesteine ausüben kann und die sich da, wo das warme Wasser von Plombières über altes

(1) Auch Bull. géol. [2] XV, 105. — (2) Bull. géol. [2] XV, 118. — (3) Sill. Am. J. [2] XXV, 435; Phil. Mag. [4] XVI, 78.

römisches Mauerwerk fliefst, deutlich zeigt, hat Daubrée (1) seinen früheren vorläufigen Angaben (2) ausführlichere folgen lassen. Wo jenes Wasser stets über dieses Mauerwerk, welches aus Fragmenten von Ziegelsteinen und buntem Sandstein, durch Kalk vereinigt, besteht, mit einer Temperatur von 50 bis 60° hinfliefst, sind der Kalk und die Ziegelsteine selbst theilweise umgewandelt und in den Höhlungen finden sich neue Verbindungen auskrystallisirt. Vorzugsweise häufig bildeten sich Zeolithe; namentlich Chabasit (stets in den Höhlungen der Ziegelsteine) und Apophyllit (nur in dem Kalk) kommen in deutlichen durchsichtigen Krystallen vor; weniger sicher ist die Bildung von Skolezit, Harmotom und Gismondin; als nicht bestimmt nachgewiesen betrachtet Daubrée auch, ob perlmutterglänzende rhombische, optisch-zweiaxige Blättchen wasserhaltige kohlens. Magnesia sind. Die Höhlungen des Mauerwerks enthalten noch Hyalith und andere Varietäten von warzenförmigem Opal, Arragonit, Kalkspath neben dem Chabasit, kleine Flufsspathkrystalle (3), und da, wo der Strom des Mineralwassers am directesten auf das Mauerwerk einwirkt, den oben (S. 709) beschriebenen Plombiérit. Das Wasser durchdringt das Mauerwerk, namentlich in Folge der porösen Beschaffenheit der Ziegelsteine, langsam. Daubrée hebt hervor, dafs die Zeolithe hier unter 60° sich bilden und krystallisiren, dafs in blasigen Eruptivgesteinen sie sich ganz in ähnlicher Weise bilden konnten, dafs aber nicht alle Gesteine die Bildung derselben in gleichem Grade zulassen, sofern z. B. in Graniten und stellenweise blasigen Porphyren mit Orthoklas bei der Einwirkung des Wassers von Plombières Zeolithbildung nicht statthatte (der Granit war indessen ganz zerreiblich geworden und mit dem Wasser imbibirt). — Bezüglich hiermit zusammenhängender Unter-

Gesteinszersetzung.

(1) Compt. rend. XLVI, 1086; im Ausz. Instit. 1858, 199. Ausführlich Ann. min. [5] XIII, 242. — (2) Jahresber. f. 1857, 165. — (3) Das Wasser von Plombières enthält Fluor; vgl. Jahresber. f. 1857, 127.

Gesteinszersetzung.

suchungen Daubrée's über die Beziehungen des Wassers von Plombières zu den metallführenden Gängen der Gegend, und welche Gangbildungen einer früheren Periode und anderer Zusammensetzung jenes Wassers zuzuschreiben sind, müssen wir auf die Abhandlung (1) verweisen.

Betrachtungen, wie die Bildung erzführender Gänge bei Eruptivphänomenen unter Mitwirkung von Wasser stattgefunden haben möge, finden sich in einer Abhandlung von H. Abich (2) über Manganerze in Transkaukasien.

Ch. Sainte-Claire Deville (3) hat untersucht, in welcher Weise Chlorsalze und schwefels. Salze der Alkalien und alkalischen Erden auf sedimentäre Gesteine umwandelnd einwirken, um Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, wie man sich die Umwandlung dieser Gesteine nach dem Festwerden derselben zu ihrem jetzigen Zustande erklären könne. Seine Versuche betreffen zunächst die Umwandlung von kohlens. Kalk in Dolomit unter gewöhnlichem Druck und bei relativ niedriger Temperatur (4). Wird ein Stück Kreide mit einer Lösung von Chlormagnesium getränkt längere Zeit auf dem Sandbad erhitzt, so findet bei einer 100° nur wenig übersteigenden Temperatur Einwirkung in Folge wechselseitiger Zersetzung statt, die aber bei einem gewissen Punkte aufhört (nur 6 bis 7 pC. vom Kalkgehalt werden durch eine äquivalente Menge Magnesia in Form von kohlens. Salz ersetzt). Wird aber jetzt das Kreidestück ausgewaschen und nach wiederholter Behandlung mit Chlormagnesiumlösung wiederum erhitzt, so geht neuerdings Einwirkung vor sich, und durch 8 maliges Verfahren in dieser Weise liefs sich eine Masse von der ursprünglichen Form des Kreidestücks (nur war diese Masse sehr rissig

(1) Compt. rend. XLVI, 1201; im Ausz. Instit. 1858, 214; Jahrb. Min. 1858, 784. Ausführlich Ann. min. [5] XIII, 227. Vgl. auch Jutier Compt. rend. XLVII, 211. — (2) Petersb. Acad. Bull. XVI, 305. — (3) Compt. rend. XLVII, 89; Instit. 1858, 247. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 867.

geworden) erhalten, deren Magnesiagehalt sich zum Kalkgehalt wie 1 zu 2 verhielt. Fragmente von Madreporen liefsen sich in gleicher Weise unter Beibehaltung der äufseren Form in der Zusammensetzung abändern. Bei diesem Verfahren entweicht indessen stets ein Theil der Kohlensäure und Oxychlorüre bilden sich (1). Bei dem Versuche, die Massen wieder in einfach-kohlens. Salze überzuführen, zeigte sich, dafs bei der Einwirkung kohlensäurehaltigen Wassers Bildung von krystallisirter wasserhaltiger kohlens. Magnesia eintrat; dafs aber, wenn solche Massen in Wasser der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt blieben, an den Wandungen des Gefäfses Rhomboëder von magnesiafreiem kohlens. Kalk sich absetzten, und die rückständige Masse frei von Chlor, reicher an Magnesia und der Zusammensetzung von einfach-kohlens. Salz sich mehr annähernd wurde. Bei der Behandlung von Kreide mit schwefels. Magnesia wurden analoge Resultate, wie bei der Anwendung von Chlormagnesium, erhalten. Deville hebt hervor, dafs dafür, es sei die Umwandlung von Kalkstein in Dolomit durch die Einwirkung von Chlormagnesium oder schwefels. Magnesia eingeleitet gewesen, das Vorkommen von schwefels. Salzen (Anhydrit, Gyps, Schwerspath, Cölestin) in den Dolomiten und der Gehalt von metamorphischen Dolomiten (z. B. vom Fassathal, vom Seefeld in Tyrol, von Freiburg, von Lüttich u. a.) an wägbaren, einige Tausendtheile übersteigenden Mengen Chlor sprechen; andere Dolomite (z. B. der vom Gotthard) ergaben allerdings keine Spur von schwefels. Salzen oder von Chlorverbindungen. — Wird reiner Thon, Kaolin z. B., in groben Stücken mit einer Chlornatriumlösung befeuchtet bis zum Rothglühen erhitzt, nach Aufhören der Chlorwasserstoffentwickelung (welche letztere lange andauert

Gesteinszersetzung.

(1) Durch längeres Auswaschen solcher umgewandelten Massen läfst sich nach Deville ein Magnesiumoxychlorür in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen erhalten.

Gesteinszersetzung.

und zu einer gewissen Zeit vom Auftreten von freiem Chlor begleitet ist) wieder mit jener Lösung befeuchtet und erhitzt, und dieses Verfahren öfters wiederholt, so war die Masse, obgleich sie nur weit unter ihrem Schmelzpunkt erhitzt war, feinkörnig oder blätterig-krystallinisch, so hart dafs sie das Glas ritzt, und schmelzbar. Wendet man Chlorcalciumlösung an der Stelle der Chlornatriumlösung an, so tritt eine ähnliche Umwandlung des Thons, doch noch leichter und bei noch niedrigerer Temperatur, ein (dem sich entwickelnden Chlorwasserstoff ist dann zu keiner Zeit freies Chlor beigemischt); weifser erdiger Kaolin aus Cornwall wurde, auf diese Weise behandelt bis nach wiederholtem Befeuchten mit Chlorcalciumlösung beim Erhitzen keine weitere Chlorwasserstoffentwickelung bemerkbar war, zu einer weifsen, dichten, nicht krystallinisch aussehenden, sehr harten und das Glas ritzenden, in Salpetersäure löslichen Masse, welche (nach Abrechnung von 5 pC. Chlor) enthielt:

47,6 SiO_3; 32,2 Al_2O_3; 15,1 CaO; Spur MgO; 5,1 KO u. NaO.

Das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO, R_2O_3 und SiO_3 ist nahezu = 1 : 3 : 5. Als derselbe Kaolin in gleicher Weise mit einer gemischten Lösung von Chlorcalcium und Chlornatrium behandelt wurde, bis er weiter kein Natron mehr aufzunehmen schien, war er zu einer körnigen, das Glas stark ritzenden Masse von 2,52 spec. Gew. geworden, welche 6 pC. Kalk und mehr als 12 pC. Natron enthielt (dieselbe enthielt etwas weniger Oxyde RO im Vergleich zu der Thonerde, als dem Feldspathverhältnifs entspricht, aber Deville bemerkt, dafs die Masse noch fähig war, weitere Mengen Kalk aufzunehmen). Andere Thonarten, namentlich der Thon von Montereau, verhielten sich in ähnlicher Weise. Wird Kaolin mit einer Chlormagnesiumlösung getränkt erhitzt, so wird er sofort zu einer festen Masse, und die Umwandlung geht hier so leicht vor sich, dafs schon unter der Rothglühhitze Chlorwasserstoffentwickelung auftritt und schon bei dem ersten Erhitzen eine

das Glas ritzende Masse erhalten wird. Auch Eisenchlorür wirkt unter solchen Umständen auf Kaolin rasch umwandelnd ein, aber Chlorkalium zeigte sich auch bei oft wiederholten Versuchen ganz wirkungslos (Deville erinnert daran, dafs nach Delesse's Untersuchungen die Feldspathe, welchen metamorphischer Ursprung beizulegen sei, niemals Kali-Feldspathe seien); zweifach-schwefels. Kali wirkt hingegen auf Thone energisch ein und bewirkt ihre Umwandlung weit unter ihrem Schmelzpunkt. Deville schliefst aus diesen Versuchen auf die Möglichkeit, dafs durch Einwirkung von Chlorsalzen der Alkalien und Erden auf Thone in sedimentären Gesteinen feldspathartige Mineralien entstanden sein können. — Ein ganz aus Quarzkörnern bestehendes, nur Spuren von kohlens. Kalk enthaltendes Sandsteinstück (von Orsay) wurde durch oft wiederholtes Befeuchten mit einer gemischten Lösung von Chlorcalcium und Chlormagnesium und Erhitzen bis zum starken Rothglühen zu einer schwammigen, viel Flüssigkeit absorbirenden Masse, die aus Körnern bestand, deren jedes durch und durch umgewandelt war und sich im Agatmörser leicht zerdrücken liefs; gepulvert zum Weifsglühen erhitzt schmolz dieselbe zu einer milchweifsen, aus verschlungenen Krystallfasern bestehenden und selbst einige Flächen zeigenden Masse von 3,0 spec. Gew., die frei von Chlor war, durch Säuren nicht angegriffen wurde, und 56,1 pC. SiO_3, 26,3 CaO und 17,6 MgO enthielt (das Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in RO und SiO_3 ist nahezu wie 1 zu 2), somit das spec. Gew. und die Zusammensetzung wie Augit oder Hornblende zeigte. — Deville macht noch aufmerksam darauf, dafs die hier in Untersuchung gezogenen sedimentären Gesteine (Kreide und Thon) die beschriebenen Umwandlungen leichter in ganzen Stücken als in Pulverform erleiden.

Gesteinszersetzung.

Ueber die Einwirkung verschiedener Salzlösungen u. a. auf Silicate vgl. S. 140 f. dieses Berichtes.

Gesteinszersetzung.

Th. Dietrich (1) hat Versuche über die chemische Einwirkung von Wasser, Kohlensäure, Ammoniaksalze u. a. auf einige Gesteine und Erdarten angestellt. Wir müssen bezüglich der zahlreichen numerischen Einzelresultate, die er gefunden, auf die Abhandlung verweisen, und können hier nur die allgemeineren Schlufsfolgerungen, welche er zieht, mittheilen, mit dem Bemerken, dafs seine Versuche sich erstreckten auf Lehmboden (humushaltigen Diluvialboden) im natürlichen und im geglühten Zustand, Thonsteinporphyr, Basalt, Kaliglimmer, Phosphorit, Verwitterungsboden der Grauwacke, des Gneuses und des Rothliegenden. Dietrich findet : Durch destillirtes Wasser wird bei Zutritt der Luft eine Zersetzung der Gesteine und Erden und eine Lösung von Kieselsäure, Alkalien und alkalischen Erden bewirkt; diese wird aber bei Gegenwart von Kohlensäure bedeutend erhöht. Die mineralischen Bestandtheile des Bodens und der Gesteine, insbesondere die alkalischen Erden und Alkalien, werden durch Gegenwart von gelösten Ammoniaksalzen in reichlicherem Mafse löslich als bei deren Abwesenheit. Die Löslichkeit derselben wird unter Vermittlung von Wasser durch die gegenseitige Zersetzung der Ammoniaksalze und der Silicate der Alkalien und alkalischen Erden bewirkt; einerseits wird Ammoniak, andererseits Kieselsäure ausgeschieden; die Säure des Ammoniaksalzes verbindet sich mit der Base des Silicats. Ist die Säure der Ammoniaksalze eine mit den alkalischen Erden in Wasser leicht lösliche Salze bildende, so tritt eine reichlichere Zersetzung der Silicate derselben ein, als wenn sie eine mit denselben in Wasser schwer lösliche oder unlösliche Salze bildende ist. Wärme befördert die Zersetzung. Chlorammonium verhält sich wie die Ammoniaksalze mit Sauerstoffsäuren. Die löslichen Kalksalze zersetzen die alkalischen Silicate, indem sich ihre Säure mit der Base des

(1) J. pr. Chem. LXXIII, 129.

Silicates verbindet. Die gegenseitige Zersetzung findet um so reichlicher statt, je mehr Wasser zugegen ist und je löslicher die sich bildenden Verbindungen in Wasser sind. Aetzkalk entbindet aus alkalischen Silicaten der Gesteine und Erden, bei Gegenwart von Wasser, Alkalien unter Absorption von Wasser, Vergröfserung des Volumens der Substanz auf welche er wirkt, und vermuthlich unter Zersetzung eines Silicats von Alkali und Thonerde und Bildung eines Silicats von Kalk und Thonerde. Gesteins-zersetzung

J. Bouis (1) hat eine Fortsetzung seiner Untersuchungen (2) über die Einwirkung warmer Schwefelquellen, speciell die der Mineralwasser der östlichen Pyrenäen, auf Gesteine mitgetheilt. Er hat jetzt namentlich die Massen untersucht, welche sich in den Spalten der Gesteine absetzen, aus denen die warmen Schwefelwasser fliefsen, und die Einwirkung des Dampfes dieser Wasser auf die Gesteine. — Jene Spalten erfüllen sich oft mit Concretionen, die aus den warmen Wassern oder nach der Mischung derselben mit von aufsen zugetretenem Wasser sich absetzen. Bei Olette, wo das warme Schwefelwasser mit einer Temperatur von 78° aus dichtem Granitfels quillt, welcher fremdes Wasser nicht zutreten läfst, wurden Concretionen von gallertartiger Kieselsäure gefunden. Bei Amélie-les-Bains fand man Spalten in dem Gestein mit einer mehrere Centimeter dicken krystallinischen Schichte überzogen, welche weifs, leicht zerreiblich, in kleinen glimmerartigen Blättchen mit Schwefelkieskryställchen sich absondernd war; sie enthielt 30 pC. kohlens. Kalk und aufserdem ein wasserhaltiges Silicat von Thonerde und Kalk und platte graue undurchsichtige harte, in der Form dem Axinit ähnliche Krystalle von 2,62 spec. Gew., deren Zusammensetzung *a* mit der *b* der umgebenden Masse, nach Abrechnung des kohlens. Kalks, nahezu übereinkommt :

(1) Compt. rend. XLVI, 226. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 887.

Gesteinszersetzung.

a 86 SiO_3; 8 Al_2O_3; 1,9 CaO; Spur MgO; 4 HO
b 85 " 6 " 2 " " " 7 "

Hier, wo die Temperatur des Mineralwassers wenig hoch als die des von Olette, das Gestein weniger ä und mit Ackerboden überlagert ist, hatte eine Mischung des Mineralwassers mit infiltrirtem Wasser unter Ausscheidung von kohlens. Kalk und Kieselsäure statt. In der Mafse, als die Temperatur der Mineralwasser weniger hoch ist, tritt auch die Menge der sich ausscheidenden Kieselsäure zurück. Das Wasser von Molitg, dessen Temperatur etwa 35° ist, bildet Concretionen und schöne Krystalle von kohlens. Kalk, mit Spuren von kiesels. und schwefels. Kalk. Bouis erörtert, dafs die blofse Kenntnifs der Massen, die ein Mineralwasser absetzt, nicht für sich allein den Ursprung oder die Zusammensetzung des Wassers beurtheilen lassen kann. Er theilt noch mit, dafs solche von dem Mineralwasser bei den Thermopylen abgesetzte Massen ihm bei der Analyse ergaben :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	CaO, SO_3	Organ. Subst.	Sand u. HO
94,50	1,75	1,45	0,94	1,36

Je nach der Zusammensetzung der Gesteine, auf welche die Dämpfe warmer Schwefelwasser einwirken, bilden sich verschiedene Producte, unter welchen sich stets schwefels. Salze finden. Bei Aix in Savoyen bilden sich Efflorescenzen von ($\frac{1}{2}$MgO, $\frac{1}{2}$FeO), $SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24HO$ im Innern der Höhlung des Gesteins, welcher das Schwefelwasser entfliefst; die Zusammensetzung dieses Gesteins wurde gefunden :

Kohlens. Kalk	Kohlens. Magnesia	Kiesels. Thonerde	Schwefeleisen
46	3	8	43

Bei Olette fand Bouis Natronalaun und saures schwefels. Natron auf dem Granitgestein (1), aber auch einen starken Ammoniakgehalt in diesen Salzen, welchen Bouis von der

(1) Die Zusammensetzung desselben wurde schon im Jahresber. f. 1853, 887 mitgetheilt.

Absorption von Ammoniak aus der Luft durch die zunächst sich bildende Schwefelsäure oder sauren schwefels. Salze ableitet.

Gestein-Analysen. Salmiak in Bimssteinen.

Bolley (1) fand Abich's Wahrnehmung eines Chlorwasserstoffgehalts in Bimssteinen bestätigt, und namentlich in Bimssteinen von Cartagua, von Andernach, vom Aetna, von den Azoren, vom Vesuv, so wie in der Bimssteinbreccie von Bendorf gröfsere oder geringere Mengen jener Säure. Er betrachtet indessen die Ansicht, nach welcher der Chlorgehalt der Bimssteine ihnen durch chlornatriumhaltiges Wasser zugeführt sein soll, als unrichtig, oder doch als nicht ausreichend, sofern die meisten Bimssteine beim Erhitzen im Glaskölbchen eine durch Salzsäuregehalt stark saure Flüssigkeit und fast alle einen deutlichen weifsen Anflug von Salmiak geben. Die porösen Stücke scheinen die an Salmiak reicheren zu sein; in einem isländischen Obsidian wurde gar kein Ammoniak gefunden. Bolley nimmt für die im Bimsstein enthaltene Salzsäure und den Salmiak an, dafs die Dämpfe dieser Substanzen das schon fertig gebildete poröse Gestein durchdrangen und darin sich condensirten.

Mühlstein-Lava v. Nieder-Mendig.

O. Hesse hat, wie Erdmann (2) mittheilt, die Mühlstein-Lava von Nieder-Mendig bei Andernach untersucht. Das ganze Gestein ergab die unter *A* angegebenen Bestandtheile und aufserdem Spuren von Titansäure, Manganoxydul, Schwefelkies; bei Behandlung mit Salzsäure gelatinirt es und wird es in einen in Salzsäure und kohlens. Natron löslichen Antheil (*a*, aus der Differenz von *A* und *b* erschlossen) und einen in beiden Reagentien unlöslichen

(1) Ann. Ch. Pharm. CVI, 221. — (2) J. pr. Chem. LXXV, 216; im Ausz. Chem. Centr. 1859, 266.

Mühlstein-Lava v. Nieder-Mendig.

Antheil zerlegt (letzterer ergab die Zusammensetzung b; e betrug 44,27 pC., als die Behandlung mit Salzsäure s lange fortgesetzt wurde, dafs diese sich nicht mehr deutl. gelb färbte und keine wesentlichen Mengen Eisenoxyd me aufnahm; bei fortgesetzter Einwirkung von Salzsäure konn indefs die Menge des unzersetzt Gebliebenen bis auf 21,3 pC vermindert werden).

	HO	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	SO_3	Summe
A	0,73	50,64	19,67	8,53	8,09	4,04	3,36	4,52	0,29	99,[illegible]
a	0,73	21,29	12,44	6,91	6,29	2,98	2,44	4,19	0,29	55,[illegible]
b	—	29,35	7,23	1,62	1,80	1,06	0,92	1,33	—	44,[illegible]

Erdmann hebt hervor, dafs in *b* das Verhältnifs de Sauerstoffgehalte in RO, R_2O_3 und SiO_3 nahezu = 1 : 3 : also der Zusammensetzung eines Feldspaths entsprechen ist; ferner, dafs sich aus dem Schwefelsäuregehalt für d ganze Lava ein Gehalt an 2,43 pC. Hauyn, für diesen d von Whitney (1) gefundene Zusammensetzung angenommen, berechnet.

Trachyt aus Mähren.

Aus einer Untersuchung Tschermak's (2) über das Trachytgebirge bei Banow in Mähren heben wir hie Folgendes hervor. Als wesentliche Bestandtheile der hie vorkommenden Trachyte wurden nachgewiesen Oligoklas, Labrador, Hornblende, Magneteisen; hier und da kommt Augit, sehr selten Sphen darin vor; Sanidin und Glimmer fehlen gänzlich. Analysirt wurden (3):

I Trachyt von der Kuppe Stary Swietlau, ein grauweifses homogenes Gestein, das viel Magneteisen und fast keine Hornblende enthält; für dieses Gestein, von dem ein fast hornblendefreies Stück analysirt wurde, berechnet Tschermak 92,79 Th. Oligoklas auf 7,21 Th. Magneteisen; II Lava vom nördlichen Krater bei Ordgeof, eine nicht unbedeutende Menge Hornblende aber wenig Magneteisen enthaltend; III Trachyt von Komnia, ein doleritähnliches Gestein, welches hier und da Pünktchen von Kupferkies und Schwefelkies eingesprengt (die Analyse ergab auch Spuren von Schwefel und Kupfer), überdies ziemlich viel Magneteisen

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1201 f. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 68. — (3) Streng's Analyse des Trachyts vom Berge Hrad (Calvarienberg) bei Banow vgl. im Jahresber. f. 1852, 964.

enthält; IV Trachyt von Nesdenitz, ein dioritähnliches, bereits stärker angegriffenes, nicht besonders magneteisenhaltiges Gestein; V Trachyt von Wollenau, ein grauschwarzes, anamesitähnliches, Magneteisen in geringer Menge enthaltendes Gestein; VI Trachyt von der Einsiedelei bei Banow, ein bläulichgraues, fast dichtes Gestein mit einzelnen Hornblendekrystallen und wenig Magneteisen. Sämmtliche Analysen (mit Ausnahme von IV) wurden mit sehr frisch aussehendem Material ausgeführt; das sp. Gew. wurde an ausgekochtem Gesteinpulver bestimmt. Von demselben Fundort, von welchem VI, wurde auch ein verwitterter thonartiger Trachyt (VII) analysirt.

	Sp. G.	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	KO	NaO	CO_2	HO	Summe
I	2,671	58,92	21,24	7,63	6,79	0,81	—	1,12	2,20	—	1,11	99,82
II	2,745	56,47	20,60	11,15	6,42	1,80	—	3,50 *)		—	—	100,00
III	2,813	52,14	20,09	10,30	9,68	2,66	Spur	1,27	1,84	0,98	1,40	100,36
IV	2,789	53,03	18,14	9,55	10,07	6,65	—	2,56 *)		—	—	100,00
V	2,819	51,32	19,11	10,80	10,11	2,91	Spur	2,94 *)		Spur	2,81	100,00
VI	2,847	50,74	15,86	10,78	8,81	6,90	Spur	0,92	1,91	1,72	3,12	100,26
VII		62,78	20,02	3,32†)	5,92	3,37	—	0,97	0,89	—	2,44	99,66

*) aus der Differenz. — †) Oxydoxydul.

Wir geben hier noch nachträglich die Resultate von Untersuchungen Schill's (1) über die Basalte des Höhgau's. Es findet sich hier dichter graulich- und grünlichschwarzer Basalt, in dessen Grundmasse hell-olivengrüner Olivin in meist kleinen Körnern liegt, und in welchem auch Einmengungen weifser zeolithischer Mineralien als vollkommene Raumausfüllungen von Drusenräumen vorkommen. Eine schlackige Felsart findet sich, wohl als Oberflächengebilde des Basalt-Durchbruchs, bei Hohenhöwen; sie ist vorherrschend braun durch Brauneisenerz, zeigt Hohlräume von sehr verschiedener Gröfse, die theils leer sind, theils Arragonit enthalten und manchmal auch an den Wandungen dünne Apatitnadeln zeigen; diese Felsart ergab das spec. Gew. 2,22 bis 2,30, bei weniger bis verschwindenden Hohlräumen 2,50 bis 2,60. Schill fand die Zusammensetzung *I* des dichten, *II* des schlackigen Basaltes, *Ia* und *IIa* nach Abzug von Apatit, kohlens. Kalk und Wasser:

Basalte des Höhgau's.

(1) Aus Jahrb. Min. 1857, 28 in Kenngott's Uebersicht d. mineralog. Forsch. f. 1856 u. 1857, 210.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	CO_2	HO	Summe
I	40,64	9,57	13,35	1,10	14,02	11,47	0,74	2,01	—	—	4,01	96,9[illegible]
I *a*	43,71	10,30	17,54		15,08	12,33	0,80	2,16				
II	37,20	7,93	18,40	—	16,60	4,38	1,81	0,48	0,67	8,03	7,40	97,5[illegible]
II *a*	45,64	9,07	22,01	—	14,49	5,82	2,22	0,59				

Basalt des Erzgebirgs.

Pagels (1) untersuchte den Basalt vom Bärenstein im sächsischen Erzgebirge und den daraus sich bildenden Thon zur Erläuterung der von E. Mitscherlich dort gemachten Wahrnehmung, dafs das durch den Basalt sickernde und über den Thonschichten der Steinkohlenformation stagnirende Wasser eine Umwandlung des Basalts von unten nach oben zu Thon bewirkt. Pagels folgert aus den von ihm ausgeführten Analysen, dafs hierbei durch die successive Elimination von Alkalien, Magnesia, Kalk und einen Theil der Kieselsäure eine relative Anhäufung der Thonerde eintritt und damit als Endproduct ein mit anderen Thonen gleiche atomistische Zusammensetzung zeigendes wasserhaltiges Thonerdesilicat gebildet wird. Seine Analysen betreffen :

I Basalt vom oberen Theile des Bärensteins, wo er keine Zersetzung zeigt; das dicke Säulen bildende Gestein ist schwarzgrau, ganz fest, zeigt viele kleine Augitkrystalle, etwas Titaneisen, sehr wenig Olivin, wirkt durch den Gehalt an Magneteisen stark auf die Magnetnadel; das sp. G. ist 3,350; Salzsäure zersetzt es theilweise; über der Gasflamme läfst es sich zu einer schwarzen dichten glasigen Masse von 3,188 sp. G. schmelzen, welche gepulvert durch Salzsäure vollständig zersetzt wird; die Analyse *a* wurde nach dem S. 617 angegebenen Verfahren ausgeführt, *b* durch Zersetzen des bei 100° getrockneten Gesteins mittelst Flufssäure. Als erbsengrofse Stücke dieses Basaltes mit concentrirter Salzsäure in eine Glasröhre eingeschmolzen 8 Tage lang erhitzt wurden (schon nach 2 Stunden waren sie ganz zerfallen), wurden 68,62 pC. des Gesteins zersetzt und das Zersetzte (A 1) ergab im Ganzen die Zusammensetzung *a*, nach Abzug von Titaneisen, Eisenoxydoxydul und Manganoxyd die Zusammensetzung *b* (Pagels berechnet, dafs der von Salzsäure zersetzbare Antheil, abgesehen von dem Titaneisen, Magneteisen und Olivin, sich als aus 1 Th. Thon auf 2 Th. eines Silicates $3RO, 2SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3$ bestehend betrachten lasse); als bei einem zweiten Versuch unter sonst gleichen Umständen Salzsäure nur 48 Stunden lang auf den Basalt ein-

(1) Dissertatio de basaltae in argillam transmutatione; Berlin 1858.

wirkte, fanden sich 58,48 pC. zersetzt und diese ergaben die Zusammensetzung A 2 *a*. Das bei dem ersten Versuche unzersetzt Gebliebene zeigte unter dem Mikroscop zahlreiche Fragmente einer farblosen Substanz und schwarzgrüne, oft deutlich ausgebildete Augitkrystalle; es ergab die Zusammensetzung B 1, welche der eines thonerdereichen Augits nahe kommt. — II Basalt, 1 Fufs hoch über dem ganz in Thon umgewandelten Basalte stehend; er ist in der Farbe von dem vorhergehenden kaum verschieden, in der Grundmasse etwas heller, noch ziemlich hart, wird durch Salzsäure viel leichter zersetzt. — III Der aus dem Basalt entstandene Thon (Werner's Wacke) ist grünlichgrau mit vielen weifsen Punkten, wenig fest, doch auch nicht leicht zerreiblich, ziemlich plastisch, stark an der Zunge klebend, befeuchtet Thongeruch ausstofsend; mit Salzsäure übergossen entwickelt er etwas Kohlensäure; zum Dunkelrothglühen erhitzt wird er röthlich und fester; über der Gasflamme zum Weifsglühen erhitzt schmilzt er; unter III *a* ist die Zusammensetzung des ganzen Thons, unter III *b* die des Restes, welcher bei Abzug von Titaneisen und Eisenoxydoxydul, Vernachlässigung der in unwesentlicher Menge enthaltenen Bestandtheile und Abrechnung von 8,44 pC. Kieselsäure, die durch verdünnte Natronlauge ausziehbar sind, bleibt; die Zusammensetzung dieses Restes entspricht nahezu der Formel : 3 Al_2O_3, 4 SiO_3 + 6 HO. Zur Vergleichung wurde auch (IV *a*) ein ähnlicher Thon von Godesberg analysirt.

Basalt des Erzgebirgs.

	SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_3O_4	FeO	Mn_2O_3	CaO	SrO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I *a*	42,64	1,80	17,11	7,67	2,42	0,45	14,58	0,07	7,34	1,38	3,43	2,35	101,24
I *b*	42,22*)	1,50	18,26	8,58	2,34	0,51	13,61		6,18	1,46	3,04	2,35	100,00
A 1 *a*	39,18	2,01	16,08	15,02	—	0,56	12,18	—	5,38	2,10	5,12	3,42	100,95
A 1 *b*	47,56	—	19,46	—	—	—	14,72	—	6,53	2,55	6,22	4,16	101,20
A 2 *a*	33,02	0,62	18,95	16,69	—	0,95	11,29	—	5,85	2,89	5,39	4,03	99,69
B 1	48,04*)	0,71	13,08	—	3,78	0,21	20,71	—	13,47	—	—	—	100,00
II	39,32	1,52	19,76	8,36	1,52	0,67	10,58	—	7,06	1,03	1,86	5,85	97,58
III *a*	40,35	1,46	32,52	9,17	—	0,08	3,73	—	1,28	0,36	1,31	9,65	99,86
III *b*	43,24		37,62									11,10	
IV *a*	46,55	—	37,51	—	2,03	—	—	—	0,54	0,84		12,25	99,72

*) aus der Differenz.

Der Nephelinfels vom Hohenhöwen im Schwarzwald hat nach J. Schill (1) die unter *a*, nach Abrechnung von Apatit, kohlens. Kalk und Wasser die unter *b* angegebene Zusammensetzung :

Nephelinfels des Höhgau's.

(1) Aus Jahrb. Min. 1857, 44 in Kenngott's Uebersicht d. mineralog. Forsch. f. 1856 u. 1857, 219.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	CO_2	HO
a	47,10	11,91	16,65	8,90	1,35	1,63	2,92	1,20	1,91	6,60
b	54,40	13,75	19,23	5,80	1,56	1,88	3,37			

Erlan von Wunsiedel.

Fr. Schmidt (1) beschrieb als Erlan (2) ein Gestein, welches zu den Kalkzügen der Gegend von Wunsiedel in naher Beziehung steht und parallel mit denselben gehende Spaltenräume füllt. Es sei ein Gemenge aus Epidot, Quarz und Albit, verschieden nach Farbe und Dichtigkeit, je nachdem der eine oder andere Bestandtheil vorherrscht, braun oder weifsbraun, durch die einzelnen Gemengtheile oft förmlich geadert, häufig und namentlich durch den Epidot eine gewisse Parallelstructur annehmend, manchmal Idokras (zufällig) enthaltend, von 2,3 bis 2,8 spec. Gew. Nach Fikenderreuther's Analysen enthalte dieser Erlan :

SiO_3	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO	NaO	MgO
70-77	8-14	5-6	3-4	0-1	0-1	Spur.

Das Gestein möge zwar ein Gemenge sein, der Hauptsache nach aber einen zu der Reihe der Granate zu stellenden Bestandtheil führen.

Grünsteine des Harzes.

P. Keibel (1) hat einige Grünsteine des Harzgebirges untersucht. Der Analyse unterworfen wurden :

I Hypersthenfels aus der Nähe der Heinrichsburg unweit Mägdesprung; das kleinkörnige Gemenge von grünlichem Labrador und beinahe schwarzem Hypersthen liefs als zufällige Gemengtheile nur metallisch-glänzende schwarze Körner, wahrscheinlich Magneteisen, erkennen. II Gabbro vom Eingange des Radauthales bei Harzburg; eine kleinkörnige Varietät, mit etwa gleichviel Labrador und Diallag, worin noch nicht unbeträchtliche Mengen gleichmäfsig vertheilten Magneteisens und geringe Spuren von Schwefelkies bemerkbar waren. III Diorit von der Hohne an der östlichen Grenze des Granites des Brockengebirges; ein feinkörniges Gemenge von dunkelgrüner Hornblende und einem weifsen feldspathartigen Gemengtheile, theils mit einem Stich in's Grüne, theils

(1) Aus d. Correspondenzblatt d. zoolog.-miner. Ver. zu Regensburg 1858, 13 in Jahrb. Min. 1858, 828. — (2) Die Beziehungen dieses Gesteins zu Breithaupt's Erlan erhellen nicht deutlich. — (3) Aus Dessen Dissertatio de saxis viridibus, Berlin 1857, in d. Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 569; die Zahlenresultate Jahrb. Min. 1858, 690, 827.

röthlich gefärbt (erstere Parthien wurden als Oligoklas, letztere als Kalifeldspath betrachtet); etwas Quarz und Magneteisen waren eingesprengt. Die Analysen (1) ergaben :

	Sp. G.	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	KO	NaO	Fe_3O_4	X *)	Summe
I	2,994	48,86	15,17	5,22	0,85	7,56	11,34	1,65	3,11	4,81	2,46	100,53**)
II	3,081	49,14	15,19	6,85	0,05	6,64	10,50	0,28	2,26	8,52	0,52	100,96 †)
III	2,864	54,65	15,72	5,86	—	5,91	7,83	3,79	2,90	2,90	1,90	100,96**)

*) Wasser u. Glühverlust. — **) Dabei auch Spuren von Chlor, Phosphorsäure, Schwefel — †) inclus. 0,11 Chlorcalcium, 0,09 Fluorcalcium, 0,81 Phosphorsäure.

Keibel berechnet, gestützt auf Betrachtungen bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen, für die Zusammensetzung dieser Gesteine aus unmittelbaren Gemengtheilen : *I* : 47,23 pC. Hypersthen, 46,03 Labrador, 4,81 Magneteisen, 2,46 Wasser und Glühverlust; *II* : 52,15 Labrador, 37,81 Diallag, 1,96 Apatit, 8,52 Magneteisen, 0,52 Wasser und Glühverlust; *III* : 17,71 Orthoklas, 32,40 Oligoklas, 42,20 Hornblende, 3,85 Quarz, 2,90 Magneteisen, 1,90 Wasser und Glühverlust.

Melaphyrgesteine des südlichen Harzes.

A. Streng (2) hat umfassende Untersuchungen über den Melaphyr des südlichen Harzrandes mitgetheilt, von welchen wir hier nur die Resultate der Analysen und das zu ihrem Verständnifs Nothwendigste aufnehmen können.

Das in der Umgegend von Ilfeld zu Tage tretende Hauptgestein ist Melaphyr-Porphyr. Die Grundmasse dieses Gesteins (3) ist eine homogene, zuweilen hornsteinartige, an dünnen Kanten durchscheinende oder ganz undurch-

(1) Wir bemerken bezüglich der Ausführung der Analysen nur, dafs die oben gegebenen Zahlen die Mittelresultate von je zwei Analysen, einer durch Aufschliefsen mit kohlens. Natron und einer mit Flufssäure angestellten, sind; ferner, dafs die relativen Mengen von Eisenoxydul und Eisenoxyd durch Bestimmung des ersteren mittelst übermangans. Kali's ermittelt wurden, nachdem besondere Mengen des Gesteins mit Borax unter Luftabschlufs geschmolzen und das erhaltene Glas in einer Kohlensäureatmosphäre aufgelöst worden. Alles gefundene Eisenoxyd wurde als dem Magneteisen angehörig betrachtet und ihm die hierfür nöthige Menge Eisenoxydul zugerechnet. Titansäure fand sich in keiner der hier analysirten Gebirgsarten. — (2) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 99. — (3) Ausgesuchte Stückchen dieser Grundmasse aus

Melaphyrgesteine des südlichen Harzes.

sichtige Masse von brauner oder grauer Farbe; das bewaffnete Auge erkennt eine grofse Menge sehr feiner dunkelbrauner Punkte in der heller gefärbten Grundmasse; der Bruch ist zuweilen ganz flachmuschelig, zuweilen auch splitterig, meist aber uneben; die Oberfläche hat meistens, in Folge von Verwitterung, ein erdiges oder mattes Aussehen; die Härte ist bei frischen Stücken = 6 bis 7, bei schon zersetzten geht sie bis etwa 5 herunter; vor dem Löthrohr sind an unzersetzten Stücken der Grundmasse ganz scharfe Kanten schwer rund zu schmelzen; bei Behandlung mit Salzsäure wird die Grundmasse meist etwas heller gefärbt, ohne merklich angegriffen zu werden. Ganz unzersetzte Stücke finden sich fast nie; fast stets zeigt sich deutlicher Thongeruch; scheinbar wohl erhaltene Stücke brausen theilweise mit Salzsäure; deutliche Spuren der Zersetzung an sich tragende brausen theilweise mit Säuren, theilweise nicht. In dieser Grundmasse sind porphyrartig eingelagert : kleine weifse oder weifsliche, oft schon beginnende Zersetzung zeigende Krystalle eines Feldspaths (nach der Streifung auf dem Bruche und der Zwillingsverwachsung Oligoklas oder Labrador; die Analyse entschied für letzteren, vgl. S. 706 f.); das S. 714 näher besprochene dunkelgrüne wasserhaltige Silicat, welches auch oft schon stark verwittert ist; kleine rothbraune Granatkörnchen durch die ganze Masse zerstreut und für den Melaphyr-Porphyr characteristisch; in verwitterten Porphyren ein hellgrünes amorphes glanzloses weiches Mineral, wohl ein Umwandlungsproduct eines anderen Gemengtheils; endlich durch den Magnet ausziehbare dunkelgefärbte Theilchen, wohl Magneteisen. Das ganze Gestein hat das spec. Gew. = 2,64 bis 2,73.

dem am besten erhaltenen Gestein *A* (vgl. S. 773 f.) ergaben bei Streng's Untersuchung das sp. G. 2,66 und die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
67,36	17,05	4,35	2,74	0,62	3,94	3,24	2,30	101,60

Streng bemerkt, dafs, wenn man $^2/_3$ des Eisenoxyduls als Oxyd rechnet, diese Grundmasse die Feldspathformel $RO, SiO_3 + R_2O_3, 3 SiO_3$ erhält.

Bei der Verwitterung, die auch an nahestehenden Partieen sehr ungleich erfolgt, verlieren die eingelagerten Krystalle die scharfe Begrenzung und den Glanz, die Grundmasse verändert ihre Farbe und wird von feinen, mit Eisenoxyd überzogenen Spalten durchsetzt, und zuletzt zerfällt das Gestein zu einem eckigen eisenbraunen Grus von Haselnufs- bis Erbsengröfse. — Bei den folgenden Analysen ist angegeben die direct gefundene Zusammensetzung (Spuren von Phosphorsäure fanden sich in *E*) und dann noch die Zusammensetzung nach Abzug von Kohlensäure und Wasser auf 100 berechnet; diese Resultate hat Streng theilweise auch nach Bunsen's Gesteinmischungsgesetze (1) berechnet und abgeleitet, wie viel (α) normal-pyroxenische Masse mit 1 Th. normal-trachytischer Masse gemischt die Zusammensetzung, namentlich den Kieselsäuregehalt, des Gesteins ergiebt. Melaphyrgesteine des südlichen Harzes.

Analysirt wurden : *A* (von Kuhlemann) äufserlich wohl erhaltener Melaphyr-Porphyr vom Gänseschnabel bei Ilfeld; die braune Grundmasse hat die Härte 6 bis 7; sie zeigt keinen Thongeruch, braust nicht mit Säuren, wohl aber die eingelagerten, namentlich die dunkelgrünen Krystalle; die eingelagerten Feldspathkrystalle zeigen deutliche Spaltbarkeit und Glas- bis Perlmutterglanz; über die Zusammensetzung der Grundmasse vgl. S. 769 f., die der Feldspathkrystalle S. 706 f., die des grünen Minerals S. 714; *B* (von Streng) Melaphyr-Porphyr zwischen Neustadt und den Kohlengruben am Vaterstein, im Steinhäu-Thale (die chocoladebraune Grundmasse ist matt bis erdig, von Härte 5 bis 6, braust stellenweise mit Salzsäure; die weifsen Feldspathkrystalle sind glanzlos); *C* (von Streng) oberes Glied der Porphyr-Formation im Kunzenthaler Kohlenschachte (das Gestein scheint stark verwittert; die dunkelbraune erdige Grundmasse zeigt starken Thongeruch, Härte 4 bis 5, braust mit Säuren fast gar nicht, was aber die eingelagerten Krystalle thun); *D* (von Klappert) Melaphyr-Porphyr im Liegenden von *C* (die Grundmasse ist grünlichgrau, krystallinisch, braust ziemlich stark mit Salzsäure); endlich von zersetzten Melaphyr-Porphyren aus dem Steinmühlen-Thale (von Streng) *E* die unter verwitterter Rinde befindliche Gesteinsschichte (die graubraune, schon deutlich verwitterte Grundmasse braust nicht mit Salzsäure), *F* noch ziemlich feste Gesteinsrinde von derselben Stelle

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 767; f. 1851, 847.

Melaphyrgesteine des südlichen Harzes.

(sehr zerklüftet, braust nicht mit Säuren), *G* losgebröckelte Masse, die auf der horizontalen Oberfläche des Felsens auflag (zerbröckelt schon beim Drücken mit der Hand, braust aber auch nicht mit Salzsäure).

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Sp. G.	2,67	2,66	2,69	2,78	2,64	2,71	2,68
SiO_2	64,84	61,97	63,11	59,04	64,44	63,41	63,57
Al_2O_3	16,34	16,27	15,91	15,16	16,65	16,38	15,87
FeO	7,61	7,49	4,70	7,95	6,36	8,11	7,92
MnO	0,32	0,07	0,14	0,29	Spur	Spur	0,13
CaO	3,92	1,38	3,78	6,57	0,72	0,68	0,79
MgO	0,89	2,71	0,90	1,80	0,76	0,59	0,84
KO	3,70	4,04	3,85	1,67	6,68	7,27	7,30
NaO	2,92	2,55	2,04	2,41	0,37	0,30	0,14
HO	1,05	3,45	2,71	3,01	2,63	2,92	2,89
CO_2	1,67	1,04	1,28	2,84	0,02	0,17	0,16
	102,76	100,97	98,37	100,74	98,63	99,78	99,61

Auf 100 wasser- und kohlensäurefreie Substanz berechnet:

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
SiO_2	64,82	64,28	66,84	62,22	67,14	65,58	65,83
Al_2O_3	16,33	16,87	16,84	15,98	17,35	16,89	16,43
FeO	7,60	7,77	4,97	8,38	6,62	8,39	8,19
MnO	0,32	0,07	0,14	0,30	Spur	Spur	0,14
CaO	3,92	1,43	4,01	6,92	0,75	0,70	0,83
MgO	0,89	2,81	0,96	1,90	0,80	0,61	0,88
KO	3,70	4,18	4,08	1,76	6,96	7,52	7,56
NaO	2,92	2,64	2,16	2,54	0,38	0,31	0,15
a	0,779	0,789	0,585	1,051			

Streng hebt hervor, dafs die drei letzten Gesteine, obwohl dem äufseren Ansehen nach in sehr verschiedenen Verwitterungsstadien sich befindend, doch fast dieselbe Zusammensetzung ergaben. Die Verschiedenheit in der Zusammensetzung dieser und der vorhergehenden Gesteine ergiebt sich, wenn man berechnet, wie viel von anderen Bestandtheilen sie auf eine und dieselbe Menge Thonerde enthalten; es tritt dann hervor, dafs diese Melaphyr-Porphyre durch den zersetzenden Einflufs der Gewässer den Gehalt an Kalk und Natron fast völlig, den an Magnesia zum grofsen Theile verlieren (in Folge hiervon brausen sie im stark zersetzten Zustand nicht mehr mit Salzsäure). Streng erörtert eingehend die Zersetzungsstadien, welche

bei der Verwitterung dieser Porphyre zu unterscheiden sind, und welche Schlufsfolgerungen sich daraus bezüglich der ursprünglichen Zusammensetzung derselben ziehen lassen. Er kommt zu dem Resultate, dafs diese Porphyre ursprünglich mehr Kalk und Magnesia enthalten haben müssen, als die oben mitgetheilten Analysen angeben, nnd er findet eine Bestätigung hierfür darin, dafs auch, wenn man nach Bunsen's Gesetz der Gesteinsmischung, von dem gefundenen Kieselsäuregehalt ausgehend, die Zusammensetzung berechnet, diese Rechnung mehr Kalk und Magnesia ergiebt, als die Analysen. Als annähernd richtige ursprüngliche Durchschnittszusammensetzung dieser Gesteine findet er (*a*) in dieser Weise, wo wir ihm hier in die einzelnen Betrachtungen nicht folgen können, verglichen mit der nach Bunsen's Gesetz sich berechnenden (*b*) : Melaphyrgesteine des südlichen Harzes.

	SiO_3	Al_2O_3 u. FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
a :	61,3	22,6	6,8	3,7	3,5	2,0	99,9
b :	61,3	22,7	7,0	3,8	1,9	3,0	99,7

Streng bespricht weiter, dafs zwischen den Resultaten der von ihm ausgeführten Analysen (*A* bis *D*) und den für andere Melaphyre gefundenen wenig Uebereinstimmung besteht, und erörtert dann eingehender, welche Mineralien die Melaphyr-Porphyre von Ilfeld zusammensetzen. Die Versuche, durch Behandeln des Gesteins mit Essigsäure die Verwitterungsproducte und dann durch Behandeln mit Salzsäure den etwa darin vorhandenen Labrador und das oben erwähnte grüne Mineral, oder bei Anwesenheit von Oligoklas das letztere allein auszuziehen und so die Zusammensetzung der Gemengtheile und die Mengen derselben kennen zu lernen, erwiesen sich im Wesentlichen als erfolglos; die Anwendung von Bischof's Verfahren, aus dem Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in den Basen und in der Kieselsäure auf die mineralogische Zusammensetzung des Gesteins zu schliefsen, betrachtet Streng als höchstens negative Resultate bietend. Er schlug den mühsamen Weg ein, das Gestein *A* (als das am Besten erhaltene) bis zu

Melaphyrgesteine des südlichen Harzes.

einer Korngröfse von gewöhnlichem Sande zu zerkleinen und unter der Lupe reine Stücke der Grundmasse, des Feldspaths und des grünen Minerals auszulesen, welche dann das Material für die S. 771 angeführten Analysen abgaben, wo sich denn ergab, dafs die Grundmasse unter der S. 770 angegebenen Voraussetzung als ein gewöhnlicher Feldspath betrachtet werden kann, der krystallisirte Feldspath Labrador, das grüne Mineral ein dem Chlorit nahe zu stellendes ist. Bezüglich des Mengenverhältnisses, in welchem die S. 769 f. genannten Gemengtheile der Melaphyr-Porphyre diese zusammensetzen, liefs sich Nichts Genaueres entscheiden; nach der äufseren Betrachtung herrscht die Grundmasse gegen die eingelagerten Krystalle bedeutend vor, und unter letzteren überwiegt der Feldspath das grüne Mineral.

Mehr untergeordnet tritt in dem Ilfelder Gebirge der Melaphyr so wie der mit diesem innig verknüpfte Mandelstein auf. Der Melaphyr sieht, je nach den verschiedenen Stadien der Verwitterung und Umbildung, sehr verschieden aus; er bildet meistens eine compacte Masse und zeigt nur zuweilen Porphyr-Structur. Bei gut erhaltenen Stücken ist die Grundmasse deutlich krystallinisch, zuweilen wachsartig glänzend; bei weniger gut erhaltenen Stücken sieht sie matt und erdig aus. Im frischen Zustande sind die Melaphyre sehr spröde, zeigen sie scharfkantigen, flachmuscheligen oder unebenen Bruch, die Härte bis über 6 (je nach dem Grade der Verwitterung gröfser oder geringer), das spec. Gew. zwischen 2,62 und 2,78. Sie sind undurchsichtig oder nur an ganz dünnen Kanten durchscheinend, an den besser erhaltenen Theilen dunkelblauschwarz, übergehend durch Grün und Grau in fast alle Nuancen von Braun (alle nicht schwarzen Gesteine dieser Gruppe scheinen der Verwitterung schon längere Zeit ausgesetzt gewesen zu sein, als die schwarzen). Vor dem Löthrohr schmilzt die Masse ziemlich leicht zu einem weifs oder grün, zuweilen auch schwarz gefärbten Glase. Unmittelbar lassen sich

meistens Gemengtheile nicht unterscheiden, aber nach dem Befeuchten eines Stückes mit Wasser werden kleine weiſse oder grünliche krystallinische Theile bemerkbar, die wahrscheinlich mit den porphyrartigen Einlagerungen identisch sind. Als solche kommen vor : fast nie fehlend ein in kleinen Säulchen krystallisirendes Mineral (dieses zeigt einen deutlichen Blätterdurchgang in der Richtung einer Säulenfläche, auſserdem Spuren einer zu der ersteren rechtwinkeligen Spaltungsrichtung; die Krystalle sind oft unter Winkeln von 60° verwachsen; es ist auf der deutlichsten Spaltungsfläche perlmutter- bis seideglänzend, durchsichtig, grünlichweiſs, von grünlich-grauem Strich, Härte 3 bis 4; vor dem Löthrohr wird es weiſs und, ohne sich aufzublättern, emailartig undurchsichtig, und bei stärkerem Feuer schmilzt es schwer an dünnen Kanten zu weiſsem Email; mit Borax und Phosphorsalz schmilzt es zu klaren Gläsern zusammen, durch Salzsäure wird es angegriffen, ohne jedoch völlig zersetzt zu werden; für genauere Untersuchung lieſs sich nicht eine genügende Menge reinen Materials gewinnen) und dunkelbrauner Rubellan (nur in dem östlichsten Theile der Melaphyr-Formation). Dies Gestein ist der Verwitterung sehr stark ausgesetzt gewesen; fast alle Exemplare enthalten Kohlensäure und Wasser; die schwarzen Varietäten sind die weniger verwitterten, die grünen und die braunen mehr, und bei der zunehmenden Verwitterung wird die Grundmasse immer weicher, sie verliert ihr krystallinisches Ansehen, wird matt und zuletzt ganz erdig. — Die Melaphyre gehen ganz allmälig in völlig entwickelte Mandelsteine über; in den letzteren ist die Grundmasse dunkelbraun, braun, grau oder grün; die Härte derselben ist zwischen 4 und 7, das spec. Gew. zwischen 2,65 und 2,72; die Mandeln sind zuweilen hohl, zuweilen theilweise und meistens ganz ausgefüllt mit (in Richtung von den Wandungen nach Innen) Grünerde, Chalcedon, Quarz, Kalkspath. Auch dies Gestein verwittert sehr leicht, wobei meist ein Farbenwechsel eintritt, die harte krystallinische

Melaphyrgesteine des südlichen Harzes.

Melaphyrgesteine des südlichen Harzes.

Grundmasse matt, erdig und weich wird, die Mandelausfüllungen oft gänzlich verschwinden oder braunem Eisenoxyd o. a. Platz machen, und das Gestein zuletzt bröcklich wird und zu Pulver zerfällt.

Analysirt wurden (die Resultate sind angegeben, und *a* hat dieselbe Bedeutung, wie S. 771 erläutert; Spuren von Phosphorsäure wurden gefunden in *H*, *L* und *U*; die Resultate der Versuche, wo eine partielle Zerlegung mittelst Essigsäure und Salzsäure versucht wurde, müssen wir auch hier übergehen) : *H* (von Streng) schwarzer Melaphyr aus dem Steinbruche an den Rabenklippen (schwarze durchaus krystallinische sehr spröde Masse von Härte 6 bis 7, fast gar nicht mit Salzsäure brausend, sehr schwachen Thongeruch zeigend, nur selten kleine Mandeln enthaltend); *I* (von Thum) schwarzer Melaphyr vom Nordabhange des Poppenberges (schwarzes krystallinisches, beinahe dichtes Gestein von Härte 6, ziemlich stark mit Salzsäure brausend, Thongeruch zeigend, hier und da kleine Mandeln enthaltend); *K* (von Streng) schwarzer Melaphyr, am oberen Ende des Fabrikgrabens im Bähre-Thale dicht bei der Chaussee-Brücke anstehend (schwarze, sehr spröde, ganz undurchsichtige Masse von Härte 6 bis 7, nicht mit Salzsäure brausend, ohne Thongeruch); *L* (von Streng) Melaphyr vom rechten Abhange des Fischbach-Thales, unterhalb des Ochsenplatzes (graubraune, undurchsichtige, deutlich krystallinische Grundmasse von Härte 6, nicht mit Salzsäure brausend aber deutlichen Thongeruch zeigend); *M* (von Streng) Melaphyr, am rechten Abhange des Bähre-Thales, am Ende des Fabrikgrabens anstehend (undurchsichtige, grünlichgrau und braun gefleckte, deutlich krystallinische Grundmasse von Härte 6, mit Salzsäure brausend, schwachen Thongeruch zeigend, selten kleine Mandeln enthaltend); *N* (von Bruns) brauner Melaphyr mit Pflanzenabdrücken auf der einen Seite des Handstücks, angeblich vom Netzberge (feinkörnige, krystallinische, graubraune bis grünlichbraune Masse, undurchsichtig, von Härte 6 bis 7, Thongeruch zeigend); *O* (von Osann) brauner Melaphyr vom Südabhange des Brinkenkopfes (undurchsichtige, chocoladebraune, krystallinische Grundmasse von Härte 6 bis 7, mit Salzsäure schwach brausend, Thongeruch zeigend); *P* (von Bierwirth) brauner Melaphyr, nördlich von Osterode (dunkelbraune, homogene, etwas erdige Grundmasse von Härte 5 bis 6, schwachen Thongeruch zeigend, aber nicht mit Salzsäure brausend); *Q* (von Streng) brauner Melaphyr vom linken Abhange des Thiera-Thales, am Fufse der Ebersburg (chocoladebraune, deutlich krystallinische, spröde Grundmasse von Härte 6, zwar von frischem Aussehen, aber deutlichen Thongeruch zeigend und schwach mit Salzsäure brausend). Ferner von Melaphyr-Mandelsteinen : *R* (von Bierwirth) Mandelstein von Ilfeld (braune gleichförmige krystallinische Grundmasse von Härte 5 bis 6, Thongeruch zeigend und stark mit

Melaphyrgesteine des südlichen Harzes.

Säuren brausend, viele kleine Mandeln enthaltend); *S* (von Streng) Melaphyr-Mandelstein im Wiegersdorfer Thale, unterhalb der Bielsteinklippen anstehend (graugrüne krystallinische Grundmasse von Härte 6 bis 7, nur sehr schwach mit Salzsäure brausend, aber Thongeruch zeigend; grüne mit Säuren nicht brausende Körner, Chalcedonkörner und etwa 2''' lange Mandeln enthaltend); *T* (von Güthing) Melaphyr-Mandelstein vom rechten Abhange des Bähre-Thales, den Rabenklippen gegenüber (graubraune weiche Grundmasse, mit Salzsäure brausend, starken Thongeruch zeigend; sie enthält kleine grüne glanzlose runde Ausscheidungen und andere etwas gröfsere braunrothe Mandeln; das ganze Gestein trägt deutlich das Gepräge der Verwitterung an sich); *U* (von Streng) Melaphyr-Mandelstein vom rechten Abhange des Bähre-Thales, am Fabrikgraben (hellbraune, anscheinend stark zersetzte Grundmasse von Härte 3 bis 4, starken Thongeruch zeigend und mit Salzsäure ziemlich stark brausend; darin sind zuweilen dunkelgrüne weiche erdige Massen anscheinend in der Form der Mandeln abgeschieden).

	H	*I*	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
Sp. G. . .	2,71	2,78	2,73	2,65	2,62	2,72	2,67	2,75
SiO_2 . . .	56,22	57,72	54,26	59,78	58,39	61,91	60,81	62,21
Al_2O_3 . .	15,56	10,58	15,57	16,08	12,34	17,61	16,30	14,71
FeO . . .	8,07	10,55	8,34	6,98	10,38	7,93	9,36	8,27
MnO . . .		0,17	0,08	0,27	0,22		0,16	0,59
CaO . . .	6,36	7,59	8,17	1,88	2,16	6,37	4,82	3,91
MgO . . .	5,97	6,77	6,42	5,39	3,46	1,42	0,73	3,36
KO . . .	3,29	1,89	2,69	3,66	4,41	1,76	4,70	2,65
NaO . . .	2,40	2,00	2,61	2,71	2,21	2,54	2,19	6,24
HO . . .	2,75	1,70	1,77	3,12	3,14		2,81	
CO_2 . . .	1,95	3,56	1,24	0,81	1,31	2,96	1,86	
	102,57	102,53	101,15	100,58	98,02	102,50	102,74	101,94

Auf 100 wasser- und kohlensäurefreie Substanz berechnet :

	H	*I*	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*
SiO_2 . . .	57,44	59,34	55,29	61,81	62,40	62,19	61,50	61,02
Al_2O_3 . .	15,90	10,88	15,87	16,64	13,19	17,70	16,62	14,43
FeO . . .	8,25	10,85	8,50	7,17	11,09	7,97	9,55	8,12
MnO . . .		0,17	0,08	0,28	0,24		0,16	0,58
CaO . . .	6,50	7,80	8,32	1,95	2,31	6,40	4,41	3,84
MgO . . .	6,10	6,97	6,54	5,58	3,70	1,42	0,74	3,29
KO . . .	3,36	1,94	2,74	3,78	4,71	1,77	4,79	2,60
NaO . . .	2,45	2,05	2,66	2,80	2,36	2,55	2,23	6,12
a	2,144	1,594	3,14	1,114	1,024	1,055	1,164	1,247

Melaphyrgesteine des südlichen Harzes.

	Q	R	S	T	U	V	W	X
Sp. G. . .	2,71	2,69	2,67	2,65	2,72	2,71	2,63	[illegible]
SiO_3 . . .	53,32	56,81	56,96	56,01	54,34	56,10	53,03	[illegible]
Al_2O_3 . .	15,00	14,11	11,38	20,16	15,78	14,92	15,56	[illegible]
FeO . . .	7,79	10,90	3,54	13,77	8,24	7,15	6,41	6,63
MnO . . .	0,31		0,08	0,06				
CaO . . .	7,16	3,67	8,29	3,84	4,91	5,80	7,04	[illegible]
MgO . . .	3,84	4,70	3,09	1,37	2,23	4,77	4,39	[illegible]
KO . . .	5,88	1,16	4,08	0,08	4,70	1,88	4,00	[illegible]
NaO . . .	2,31	2,53	2,63	0,80	1,19	2,71	2,21	[illegible]
HO . . .	1,97	3,80	1,78	2,10	4,23	3,74	4,26	[illegible]
CO_2 . . .	3,40	2,96	7,52	2,96	4,42	3,50	6,57	[illegible]
	100,98	100,64	99,35	101,15	100,04	100,57	103,47	[illegible]

Auf 100 wasser- und kohlensäurefreie Substanz berechnet :

SiO_3 . . .	55,78	60,50	63,25	58,29	59,46	60,08	57,24	[illegible]
Al_2O_3 . . .	15,69	15,02	12,64	20,98	17,27	15,99	16,81	17,36
FeO . . .	8,15	11,59	3,93	14,33	9,02	7,67	6,92	7,16
MnO . . .	0,32		0,09	0,06				
CaO . . .	7,50	4,00	9,19	4,00	5,37	6,21	7,60	3,31
MgO . . .	4,02	5,00	3,44	1,43	2,44	5,12	4,74	3,33
KO . . .	6,18	1,21	4,54	0,08	5,14	2,02	4,31	7,57
NaO . . .	2,41	2,68	2,92	0,83	1,30	2,91	2,38	2,06
a	2,859	1,344	0,908		1,566	1,446	2,215	1,611

Streng erörtert, dafs sämmtliche hier betrachteten Melaphyre als mehr oder minder angegriffen zu betrachten sind, da sie alle Kohlensäure und Wasser enthalten. Die noch am frischesten aussehenden schwarzen Melaphyre enthalten am meisten Kalk und Magnesia; im Mittel aus den für *H* und *K* gefundenen Resultaten leitet Streng die mittlere Normalzusammensetzung der wenig verwitterten Melaphyre der Ilfelder Gegend (*a*) ab, und vergleicht sie mit der nach Bunsen's Gesetz der Gesteinsmischung sich berechnenden (*b*) :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO
a	56,4	15,9	8,4	7,4	6,8	3,1	2,5
b	56,4	25,6		8,9	5,1	1,4	2,6

Er betrachtet die weiter veränderten Melaphyre, indem er den Gehalt derselben an anderen Bestandtheilen, berechnet für eine constante Menge Thonerde, vergleicht. Er kommt zu dem Resultat, dafs, wenn die schwarzen Melaphyre un-

ter dem Einflufs der Atmosphärilien verwittern und dabei andere Farben annehmen, Kalk und Magnesia ihnen vorzugsweise entzogen werden und wahrscheinlich Kali ihnen zugeführt wird. Für die Erklärung der Zusammensetzung der Mandelsteine nimmt Streng an, der von der Einwirkung kohlensäurehaltiger Wasser auf Melaphyre herstammende zweifach-kohlens. Kalk sei blasigem Gesteine zugeführt worden, wo sich einfach-kohlens. Kalk abgelagert und (durch Einwirkung des zweiten Aeq. Kohlensäure auf den Kalk der Grundmasse) neu gebildet habe; in kohlensäurehaltigem Wasser läfst Streng auch die Kieselsäure gelöst sein, deren Zuführung in das Mandelgestein anzunehmen ist. Zur genaueren Erkenntnifs des Vorgangs der Mandelsteinbildung analysirte Streng einen in der Strecke weniger Fufse in Mandelstein übergehenden Porphyr vom rechten Abhang des Bährethales am Fabrikgraben : *V* (in der vorhergehenden Tabelle) ist graubraune glanzlose Grundmasse von Härte 5 bis 6, stark mit Säuren brausend und deutlichen Thongeruch zeigend, sehr kleine Mandeln enthaltend; *W* bei sonst gleichen Eigenschaften mehr Mandeln enthaltend; bei *X* ist die Grundmasse nur etwas dunkelbrauner, die Härte auf 4 bis 5 herabgesunken, und sehr viele und verhältnifsmäfsig grofse Mandeln sind darin enthalten, die (wie auch in den beiden vorhergehenden Gesteinen) vorzugsweise mit freier Kieselsäure erfüllt sind. Er bespricht, wie man sich die Ungleichheiten in den (wieder auf dieselbe Thonerdemenge bezogenen) Gehalten an den einzelnen Bestandtheilen durch Zu- und Wegführung gewisser Substanzen erklären kann.

Melaphyrgesteine des südlichen Harzes.

Streng vergleicht weiter die Zusammensetzung der Melaphyr-Porphyre und die der Melaphyre, und kommt zu dem Resultat, dafs die ersteren sowohl in ihrem jetzigen als in ihrem ursprünglichen Zustande viel saurere Verbindungen sind, als die letzteren. — Da das Ilfelder Melaphyrgestein von verschiedenen Geognosten als Trapp bezeichnet, andererseits auch als mit den Augitporphyren des

Melaphyrgesteine des südlichen Harzes.

Fassa-Thales identisch betrachtet wurde, hat Streng mehrere solche Gesteine untersucht.

Von ächten Trappen — nach seiner Auffassung solchen basischen aber olivinfreien Gesteinen, in welchen sich die Bestandtheile (Augit und Labrador) mit der Lupe noch deutlich unterscheiden lassen, — die also zwischen Dolerit und Basalt in der Mitte stehen — Trapp vom Hunneberg bei Wenersborg in Schweden (*I*; das Gestein braust nicht mit Salzsäure, zeigt nur schwachen Thongeruch) und von Kinnekulle am Wener-See (*II*; ähnliches Gestein; es wurde von Francke analysirt), sodann Augit-Porphyr aus dem Fassa-Thale (*III*: schwarze, undurchsichtige, deutlich krystallinische Grundmasse, von Härte 6, zeigt deutlichen Thongeruch, braust schwach mit Säuren; darin liegen grofse deutliche Augitkrystalle, weifse nicht deutlich ausgebildete Labrador-Krystalle, kleine runde, zum gröfseren Theil mit Chalcedon, zum kleineren mit Kalkspath erfüllte Mandeln); *a* giebt die unmittelbar gefundenen Resultate, *b* die für 100 Th. wasser- und kohlensäurefreie Substanz berechnete Zusammensetzung.

	I		II		III	
Sp. G.	2,99		3,00		2,71	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
SiO_2	50,58	49,93	50,22	49,26	45,05	47,95
Al_2O_3	14,58	14,39	14,97	14,69	18,55	19,74
FeO	14,70	14,51	15,76	15,46	9,64	10,26
MnO	0,04	0,04	1,13	1,11		
CaO	10,89	10,75	10,48	10,28	12,89	13,73
MgO	6,88	6,79	5,76	5,65	3,22	3,44
KO	0,79	0,78	1,42	1,39	1,61	1,7[illegible]
NaO	2,85	2,81	2,20	2,16	2,99	3,19
HO	1,40		0,70		3,14	
CO_2					3,81	
	102,71	100,00	102,64	100,00	100,90	10[illegible]
	a = 17,43		normal-pyroxenische Massen.			

Diese schwedischen Trappe sind bei weitem basischere Gesteine, als die Ilfelder Melaphyre, und dasselbe gilt für den Augit-Porphyr des Fassa-Thals. Streng zieht noch die von Anderen ausgeführten Analysen mehrerer anderer s. g. Melaphyre in die Vergleichung; wir können hier nicht in die Einzelnheiten folgen, sondern bemerken nur, dass keiner der von Streng untersuchten Melaphyre mit der von Richthofen (1) angeführten Durchschnitts-Zusam-

(1) Jahresber. f. 1856, 898.

mensetzung stimmt (doch hält Streng die Abweichungen nicht für bedeutend genug, um eine Vereinigung mit den Richthofen'schen Melaphyren völlig auszuschliefsen). — Die Versuche, durch partiale Zersetzung der Ilfelder Melaphyre mittelst Essigsäure und dann mittelst Salzsäure die mineralogische Zusammensetzung dieser Gesteine zu bestimmen, führten eben so wenig zu einem bestimmten Resultate, wie die Berechnung aus dem Verhältnifs der Sauerstoffgehalte in den Basen und der Kieselsäure.

Thonsteine des südlichen Harzes.

Streng untersuchte noch ein als *Thonstein* bezeichnetes Gestein, welches zu dem Ilfelder Melaphyr in naher Beziehung steht. Dieses Gestein hat ein sehr verschiedenes Aeufsere; meistens zeigt es sich als ein homogenes dichtes grauweifses Gestein, das zuweilen mit braunen runden Fleckchen versehen ist; der Bruch ist uneben bis muschelig, die Härte etwa 3 bis 4; es zeigt meist deutlichen Thongeruch, braust aber nur selten mit Säuren; vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar; es findet sich theils an den Rändern des Melaphyrs und ist dann nur ein verändertes Rothliegendes, theils mitten im Melaphyre oder Mandelsteine eingelagert.

Analysirt wurden : *1* (von Osann) Thonstein vom linken Abhange des Sülzhainer Thales, etwa in der Mitte zwischen Sülzhain und Rothesütte (grauweifse, erdige Grundmasse von Härte 3 und schwachem Thongeruch); *2* (von Buchrucker) Thonstein aus dem Fischbach-Thale, dicht oberhalb des Ochsenplatzes (graugrüne, weiche, glanzlose Grundmasse, deutlichen Thongeruch zeigend, nicht mit Salzsäure brausend); *3* (von Kuhlemann) Thonstein vom Netzberge (ein ganz homogenes, dichtes, thonähnliches grauweifses Gestein von Härte 3 bis 4, zeigt deutlichen Thongeruch, braust aber nicht mit Säuren); *4* (von Klappert) Thonstein, der sich am Fabrikgraben im Bähre-Thale als eine rundliche Masse von mehreren Fufsen Durchmesser vorfindet (hell-grünlichgraue krystallinische Grundmasse von Härte 3 bis 4, Thongeruch zeigend, stark mit Salzsäure brausend, dunkelbraune Braunspathkrystalle einschliefsend; das Gestein besteht aus den Carbonaten von Kalk, Magnesia und Eisenoxydul und einem durch Salzsäure nicht aufschliefsbaren Silicate). Hieran reiht Streng noch die Besprechung eines nicht zu classificirenden grauweifsen Gesteines, welches in dem südlichen Theile des Wiegersdorfer Thales ganz in der Nähe des schwarzen Melaphyrs,

Thonsteine des südlichen Harzes.

zwischen diesem und dem weiter oben im Thale anstehenden Rothliegenden, vorkommt; es ist von flachmuscheligem bis unebenem Bruche, leicht mit dem Messer ritzbar, zeigt deutlichen Thongeruch, braust nicht mit Salzsäure; bei der Behandlung mit Salzsäure wird es ganz weiß und zeigt sich dann als aus einem durch Salzsäure zersetzbaren Fossile und einem grünlichweißen weniger zersetzbaren Minerale bestehend, die beide in der weißen Grundmasse liegen; Streng betrachtet dieses Gestein als ein verhältnißmäßig kieselsäurearmes Rothliegendes oder, was wahrscheinlicher sei, als einen zersetzten und kieselsäurereicher gewordenen Melaphyr; 5 *a* giebt die von Ulffers ausgeführte Analyse dieses Gesteins, 5 *b* die für 100 Th. wasser- und kohlensäurefreier Substanz berechnete Zusammensetzung.

	Sp. G.		SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO	Summe
1)	2,47		81,14	14,38	1,91	0,06	0,68	0,39	0,56	0,76	1,30		101,1[illegible]
2)	2,56		88,21	7,21	4,84	0,47	0,74	1,31	1,90		1,82		101,1[illegible]
3)	2,54		88,96	9,09	1,54	0,35	0,98	1,18	2,50	0,38	2,08		102,0[illegible]
4)	2,90		32,83	5,34	9,63	0,28	19,01	7,32	1,27	0,71	2,24	22,31	100,5[illegible]
5)	2,61	a:	64,10	16,81	6,09	0,17	0,98	2,64	2,61	0,20	4,28	0,52	98,4[illegible]
		b:	68,48	17,96	6,51	0,18	1,05	2,82	2,79	0,21			100,0[illegible]

Streng bespricht noch die Lagerungsverhältnisse des Melaphyr-Porphyrs und des Melaphyrs, und hebt schließlich die Verschiedenheiten dieser beiden Gesteine hervor, welche eine Trennung derselben nothwendig machen.

Schiefergesteine aus Graubünden.

G. vom Rath (1) untersuchte einige Schiefer aus Graubünden, deren Aussehen und Zusammensetzung darüber, als welche Schieferarten sie aufzufassen sind, nicht entscheiden läßt. Graue und grüne Schiefer, welche zwischen weichem Thonschiefer, festem Dachschiefer und glimmerführendem Schiefer schwanken, bilden im Oberhalbstein ein untrennbares Schichtensystem; mit der grünen Varietät steht, untergeordneter auftretend, eine rothe in enger Verbindung. Analysirt wurden (wir geben hier nur die Mittel der stets mehrfach ausgeführten Analysen; die Analysen gelten für das geglühte Gestein; auf die Oxydationsstufe des Eisens ist keine Rücksicht genommen; keins dieser Gesteine braust mit Salzsäure) :

(1) Aus d. Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 240; in Kenngott's Uebersicht d. mineralog. Forsch. f. 1856 u. 1857, 230.

I Dichter Schiefer von Molins, welcher da die schroffen Thalwände bildet; an ihm tritt die schieferige Structur fast ganz zurück; das sp. G. ist = 2,923, die Farbe grünlichgrau, nach dem Glühen (Glühverlust = 3,02 pC.) braunroth; er ist reichlich von Adern dichten Epidots, der zuweilen auch deutlich krystallisirt auftritt, durchsetzt, und Studer hält dies Gestein für wahren Epidotfels. II Grüner Schiefer vom Wege zwischen Molins und Marmels; dieser dunkelgrüne glänzende Schiefer schliefst hellgrüne flach-scheibenförmige Partieen ein (1), und die Schieferung erscheint dadurch gewellt; die der Analyse unterworfene dunkelgrüne Grundmasse hat das sp. G. 2,940, wird beim Glühen, wo der Gewichtsverlust = 3,45 pC., braunroth. III Grüner Schiefer, anstehend zwischen Molins und Tinzen; dieses berggrüne vollkommen schieferige Gestein hat das sp. G. 2,794, verliert beim Glühen 0,59 pC. IV mit dem vorhergehenden grünen Schiefer in der Enge oberhalb Tinzen zusammen vorkommender bräunlichrother dünnblätteriger Schiefer, welcher 2,759 sp. G. und den Glühverlust = 1,92 pC. ergab. Schiefergesteine aus Graubünden.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
I	51,88	13,29	15,44	8,94	6,61	1,05	3,99	100,20
II	47,14	14,78	18,91	2,87	9,59	6,16	0,16	99,91
III	66,01	17,75	8,18	0,46	2,48	4,36	1,16	100,35
IV	79,97 *)	3,62	6,63	0,76	1,52	2,80	0,64	100,44

*) wovon 9,12 als Quarz.

Thonschiefer aus der Gegend von Aachen enthält, wie Streng (2) mittheilt, nach Eich's Analyse: Thonschiefer.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Alkalien	HO	Summe
73,20	12,92	7,14	1,27	1,24	1,04	0,41	2,82	100,04

Brem (3) fand in lufttrockenem verwittertem Alaunschiefer aus der Nähe von Lazuri bei Halmagi in Siebenbürgen: Alaunschiefer.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SO_3	HO
42,50	15,50	4,80	2,20	20,55	14,45

(1) In den flach-scheibenförmigen Partieen, von 2,877 sp. G., wurden im Mittel gefunden 59,90 pC. SiO_3, 14,25 Al_2O_3, 9,81 Fe_2O_3, 6,82 CaO, 2,41 MgO, 2,19 KO, 4,66 NaO; vom Rath hob hervor, dafs das Sauerstoffverhältnifs in RO, R_2O_3 u. SiO_3 sich dem eines Kalk-Oligoklases nähere, und dafs aus dem Gestein durch allmälige Ausbildung der Krystalloïde und Verlust der Schieferung ein Oligoklas-Porphyr entstehe, mit dichter hellgrüner Grundmasse und darin gedrängten Oligoklaskrystallen; vgl. S. 705 dieses Berichtes. — (2) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. XII, 2. — (3) Aus d. Verhandl. d. Siebenbürg. Ver. f. Naturwissensch. VII, 101 in Kenngott's Uebersicht d. mineralog. Forsch. f. 1856 u. 1857, 210.

Bituminöser Mergelschiefer.

Ein dunkelgrauer bis schwarzer, Fische und Pflanzen führender bituminöser Mergelschiefer des Rothliegenden bei Klein-Neundorf unweit Löwenberg in Schlesien, welcher angezündet mit ziemlich lebhafter und andauernder Flamme brennt, enthält nach Gaffron (1) :

Kiesels. Thonerde	Kiesels. Eisenoxydul	Kiesels. Kalk	Kohlens. Kalk	Kohlens. Magnesia	Flüchtige Theile
21,55	6,85	10,45	41,17	1,97	18,51

Serpentingesteine.

T. S. Hunt (2) schlägt vor, die verschiedenen Serpentingesteine unter der Bezeichnung *Ophiolithe* zusammenzufassen, und von dem normalen Ophiolith (reinem Serpentin) kalkigen, dolomitischen und magnesitischen Dolomit zu unterscheiden, je nachdem jenem kohlens. Kalk, Dolomit oder Magnesit beigemengt ist. Wir haben seine Analysen von normalem Ophiolith bereits S. 715 mitgetheilt und geben hier noch die von s. g. gemischten Ophiolithen. Es gab *I* ein grünlich-grauer kalkiger Ophiolith aus der Gegend von Orford in Canada an warme Essigsäure *1 a* pC., dann an warme verdünnte Salpetersäure *1 b*, und es blieb die unter *2* angegebene Menge Serpentin-Rückstand ungelöst; für jeden dieser Gemengtheile ist die procentische Zusammensetzung angegeben. *II* ein grünlich-grauer dolomitischer Ophiolith vom Brompton-Lake in der Gegend von Orford gab an verdünnte Salpetersäure (Essigsäure wirkte auf ihn nicht ein) die unter *1* genannte Menge Dolomit ab, und der Rückstand hatte die unter *2* angegebene Zusammensetzung. *III* ein conglomeratartiger dolomitischer Ophiolith, auch vom Brompton-Lake, ergab (durch heiſse verdünnte Salpetersäure wurde auch der darin enthaltene Serpentin zersetzt) bei der Behandlung mit heiſser Essigsäure die unter *1* angegebene Menge dadurch Zersetzbares, und der Rückstand die unter *2* angegebene Zusammensetzung (die zwei Analysen gehen auf den bei zwei Ver-

(1) Aus d. Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. IX, 55 in Kenngott's Uebersicht d. mineralog. Forsch. f. 1856 u. 1857, 219. — (2) Sill. Am. J. [2] XXV, 217; im Ausz. J. pr. Chem. LXXIV, 150.

Serpentin-gesteine.

suchen erhaltenen Rückstand; es waren in beiden Fällen noch geringe Mengen von Kalk- und Magnesia-Carbonat darin enthalten). Zu den magnesitischen Ophiolithen rechnet Hunt den auch von Hayes (1) und Jackson (2) untersuchten s. g. Serpentinmarmor (*IV*) von Roxbury, Vermont, welcher nach seinen Versuchen aus einem Gemenge von Serpentin und Talk mit eisenhaltigem Magnesiacarbonat besteht; wir führen hier nur an, dafs Hunt in den weifsen Streifen dieses Gesteins (diese bestehen überwiegend aus kohlens. Magnesia; ihr spec. Gew. ist 2,99 bis 3,0, die Härte 4) durch successive Behandlung derselben mit Salzsäure und Schwefelsäure und wässerigem kohlens. Natron, so dafs der Magnesit und der Serpentin beseitigt wurden, 2,76 pC. Talk fand, welcher gelinde geglüht die neben *a* stehende Zusammensetzung ergab; eine Portion der grünen Streifen ergab nach längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Behandeln des Rückstandes mit kochendem wässerigem kohlens. Natron und Beseitigen leichterer Talkblättchen durch Schlämmen einen vorzugsweise aus Serpentin bestehenden Rückstand, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen bei 120° direct so, wie unter *b 1* angegeben, gefunden wurde, und sich nach Abzug des (bei dem Behandeln mit Schwefelsäure unzersetzt bleibenden) Talks und der Kohlensäure als kohlens. Magnesia auf 100, wie unter *b 2* angegeben, berechnet:

I	*1 a*	57,00	(91,33 CaO, CO_2; 8,67 MgO, CO_2; Spur v. FeO, CO_2)						
	1 b	10,76	(49,45 " 43,68 " 6,87 ")						
	2	32,00	SiO_3	MgO	FeO	CaO	Al_2O_3	HO	Summe
			41,20	32,16	11,16	0,65	2,67	12,70	100,54
II	*1*	48,10	(49,58 CaO, CO_2; 46,32 MgO, CO_2; 4,10 FeO, CO_2 mit MnO, CO_2)						
	2	51,90	SiO_3	MgO (aus d. Diff.)	FeO (mit NiO)	HO			
			43,20	36,11	8,29	12,40			
III	*1*	16,85	(7,35 CaO, CO_2; 7,72 MgO, CO_2; 1,78 FeO, CO_2)						
	2	83,15	SiO_3	MgO	FeO	CaO	HO	Summe	
			43,10	35,52	8,82	Spur	11,90	99,34	
			43,93	35,64	7,83	Spur	12,60	100,00	

(1) Jahresber. f. 1856, 909. — (2) Daselbst, 910.

		SiO₃	MgO	FeO	NiO	Talk	HO	CO₂	Summe
IV	a : 62,60 SiO_3; 31,80 MgO; 4,06 Al_2O_3 u. Fe_2O_3; 2,04 HO u. Verlust								
	b 1) :	39,60	36,72	4,86	Spur	6,80	10,77	0,68	99,38
	b 2) :	43,34	39,55	5,32	Spur	—	11,79	—	100,00

Serpentingesteine.

Die im Vorstehenden betrachteten Ophiolithe gehören den veränderten unteren silurischen Schichten der Green-Mountains in Canada an. Hunt (1) untersuchte auch Ophiolithe aus der alten, unter der silurischen und der huronischen Formation liegenden Reihe geschichteter Gesteine, die er als die Laurentische bezeichnet hat. In den krystallinischen Kalksteinen und Dolomiten dieser Formation kommt hin und wieder Serpentin vor, der, wie auch diese Kalkgesteine, weniger Eisenoxyd enthält und defshalb blassere Farben zeigt; auch wurde weder Nickel noch Chrom darin gefunden. Ein kalkiger Dolomit von Burgess enthält blafs olivengrünen Serpentin, welchem kochende Essigsäure 6,28 pC. kohlens. Kalk und 3,27 kohlens. Magnesia entzog; der Rückstand ergab die Zusammensetzung *I* in der folgenden Tabelle. Ein röthlichbrauner Ophiolith von derselben Localität ergab, nachdem die darin enthaltene geringe Menge eingesprengter Carbonate mittelst Essigsäure entfernt war, die Zusammensetzung *II*. *III* ist die Zusammensetzung eines blafs-grünlichgrauen, fast undurchsichtigen Ophioliths vom Calumet-Island am Ottawa, welcher keinen Kalk und nur eine Spur kohlens. Magnesia, aber eine thonartige Substanz beigemengt enthält. In einem weifsen blätterigen Dolomit von Grenville kommen honiggelbe Serpentinkörner vor, welche sich durch Behandeln des Gesteins mit kalter verdünnter Salpetersäure isoliren lassen und die unter *IV* angegebene Zusammensetzung ergaben. Einige weiter noch angeführte Analysen von Serpentinen aus derselben Formation wurden schon im Jahresber. f. 1851, S. 804 mitgetheilt. Ferner untersuchte Hunt Ophiolith von Syracus, New-York (Essigsäure entzieht

(1) Sill. Am. J. [2] XXVI, 234; im Ausz. J. pr. Chem. LXXV, 451.

diesem 34,43 pC. kohlens. Kalk und 2,73 kohlens. Magnesia; der rückständige Serpentin gab die Zusammensetzung *V*) und wolkig röthlichbraun und grünlich gefärbten Serpentin (*VI*) aus Cornwall, angeblich vom Lizard-Point, welcher kleine Körner von Diallag enthält. Die Resultate der Analysen sind :

	SiO_2	MgO	FeO	Al_2O_3	Fe_2O_3	NiO	X *)	Summe
I :	42,10	38,94	3,69	—	—	—	14,50	99,23
II :	39,80	38,40 †)	7,92	—	—	—	13,80	100,00
III :	37,50	37,58	—	9,00		—	15,00	99,08
IV :	44,10	40,05	—	1,15		—	14,70	100,00
V :	40,67	32,61	8,12	5,13	—	—	12,77	99,30
VI :	40,40	37,48 †)	7,47 **)	0,65	—	0,15	13,90	100,00

*) Glühverlust. — †) aus der Differenz. — **) chromhaltig.

Kalksteine u. Dolomite.

Fr. Schmidt (1) fand *a* in einer weifsen, *b* in einer röthlichen Varietät des körnigen Kalks von Wunsiedel :

	HO	CaO, CO_2	MgO, CO_2	MnO, CO_2	SiO_2	FeO	Summe
a	0,8	97,4	1,5	—	0,6	—	99,8
b	0,2	96,5	0,8	0,6	0,7	Spur	98,8

In seinen Untersuchungen über die Diluvial- und Alluvial-Ablagerungen im Innern des Kreidebeckens von Münster (2) hat von der Marck auch die Analysen verschiedener Thonmergel dieses Gebiets sowie darin vorkommender Concretionen von kohlens. Kalk und solcher, die vorwaltend kohlens. Eisenoxydul enthalten, ferner die von Kalkmergel und Lehm aus jenem Gebiete mitgetheilt. In einer anderen Abtheilung über einige thierische Reste in der westphälischen Kreide (3) giebt von der Marck die Zusammensetzung des über weicheren Mergeln lagernden Plattenkalks (*a*, von Ennigerloh) und eines eben so lagern-

(1) Aus d. Correspondenzblatt d. zoolog.-mineralog. Ver. zu Regensburg 1858, 12 in Jahrb. Min. 1858, 468. — (2) Verhandl. d. naturhistor. Ver. d. Rheinlande u. Westphalens XV, 1. Von der Marck veröffentlicht hier auch die Analysen verschiedener Raseneisensteine und anderer Eisenerze aus jener Gegend; wir heben hier die der *Blaueisenerde* von Ahaus hervor, welche (bei 100° getrocknet) ergab 30,88 pC. Eisenoxydul, 17,40 Phosphorsäure, 51,77 Wasser u. organ. Substanz. — (3) Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. X, 238 f.

IV a : 62,60 SiO_3; 31,30 MgO; 4,06 Al_2O_3 u. Fe_2O_3; 2,04 H…

IV b	SiO_3	MgO	FeO	NiO	Talk	HO	CO_2	S…
1)	39,60	36,72	4,86	Spur	6,80	10,77	0,68	…
2)	43,34	39,55	5,32	Spur	—	11,79	—	…

Serpentingesteine.

Die im Vorstehenden betrach…
den veränderten unteren siluris…
Mountains in Canada an. T…
Ophiolithe aus der alten, u…
ronischen Formation lieg…
die er als die Laurent…
linischen Kalksteiner … Harz, …
hin und wieder S… von Oppeln u…
steine, wenige… Kalkstein und Dolomit aus der …
Farben zeigt … von Aachen machte A. Streng (1) Mittheilungen,
gefunden. … v. Hauer (2) über die Zusammensetzung von Kalk-
olivengr… steinen von verschiedenen Localitäten in Oesterreich. Vgl.
6,28 … auch S. 652 u. 733.
de…

Ueber den Dolomit des Binnenthals im Ober-Wallis, die darin vorkommenden Mineralien und seine Lagerungsverhältnisse hat Hugard (3) Untersuchungen veröffentlicht. Dieser Dolomit enthält überall nahezu gleich viel Aequivalente kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia, aber sehr veränderliche Mengen (bis zu 15 pC.) in Salzsäure Unlösliches.

Ein Kalkstein aus den Green-Mountains in Canada gab bei T. S. Hunt's (4) Untersuchung bei der Behandlung mit Essigsäure, der zuletzt etwas Salzsäure zugesetzt wurde, 30,08 pC. kohlens. Kalk, 3,68 kohlens. Magnesia, 5,45 Eisenoxyd und Thonerde, 0,06 Manganoxydul (zusammen 39,76 pC.) ab. Die rückständige Masse ergab die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	TiO_2	NiO	X *)	KO u. NaO	Z **)
53,20	7,90	15,75	8,79	6,30	0,15	2,45	0,66	4,80

*) Chrom- und Manganoxyd nebst Verlust. — **) Glühverlust.

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. XII, 1. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 178, 297, 506 f. — (3) Compt. rend. XLVI, 1261. — (4) Sill. Am. J. [2] XXVI, 288. Ueber Dolomite aus Canada vgl. auch S. 733 u. 784 ff. dieses Berichts.

...ei sind (1). Von dem am Monte Cerboli befind... ...anationen untersuchten sie *A* das Gas der ...p. 93°), *B* das der obersten Fumarole ... die Zusammensetzung des Rückstandes, ...nalysen durch Absorptionsmittel nicht ...nalysen geben Volumprocente an):

Emanationen.

B	C	
95,1	N	48,35
	H	28,56
	C_2H_4	28,09
		100,00

... gesamm... Schwankungen u...

zur Beseitigung ... durch Kali... ...e geleitet

Ueber die Erscheinung brennenden Gases im Krater des Vesuvs im Juli 1857 hat H. Abich (4) Mittheilungen gemacht. Er gewann die Ueberzeugung, dafs das zur Zeit, wo er beobachtete, periodisch tief aus der Lava sich hervorarbeitende und emporschleudernde Wirkung auf dieselbe ausübende Gas ein brennbares war; der blasse Lichtschimmer der momentan aufsteigenden Gasgarbe erinnerte am meisten an das Brennen des reinen oder schwach gekohlten Wasserstoffgases oder auch des Kohlenoxyds.

In einer Mittheilung über Ammoniakentwickelung aus Vulkanen erklärt sich Daubeny (5) dagegen, diese von der Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Substanzen abzuleiten. Er betrachtet die von ihm schon früher ausgesprochene Ansicht, freier Wasserstoff möge sich mit Stickstoff im Erdinnern unter starkem Druck direct zu Ammoniak vereinigen können, immer noch als beachtungswerth, erinnert aber auch daran, dafs nach den neueren Entdeckungen

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. XII, 2 f. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 172, 696. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 105. — (4) Petersb. Acad. Bull. XVI, 258. — (5) Phil. Mag. [4] XV, 283; Instit. 1858, 194.

Kalksteine u. Dolomite.

den kalkig-kieseligen, häufig Glaukonitkörnchen und stets zahlreiche Amorphozoën-Nadeln enthaltenden Gesteins (*b*, aus den Steinbrüchen von Ahrenfelde bei Sendenhorst) :

	CaO,CO_2	MgO,CO_2	FeO,CO_2	Al_2O_3	SiO_3	FeO	MgO	FeS_2	X*)	Summe
a	92,40	0,72	1,73	0,59	4,12	0,20†)	0,11†)	—	0,42	100,29
b	41,80**)			3,21	49,26	—	—	5,73	—	100,00

*) Wasser, organische Substanz, Alkalien. — **) Vorwaltend kohlens. Kalk. — †) als kiesels. Verbindungen.

Ueber die Zusammensetzung verschiedener Zechsteinkalke aus der Gegend von Lautenthal am Harz, sodann von hydraulischem Kalk aus der Gegend von Oppeln in Schlesien und von thonigem Kalkstein und Dolomit aus der Gegend von Aachen machte A. Streng (1) Mittheilungen, C. v. Hauer (2) über die Zusammensetzung von Kalksteinen von verschiedenen Localitäten in Oesterreich. Vgl. auch S. 652 u. 733.

Ueber den Dolomit des Binnenthals im Ober-Wallis, die darin vorkommenden Mineralien und seine Lagerungsverhältnisse hat Hugard (3) Untersuchungen veröffentlicht. Dieser Dolomit enthält überall nahezu gleich viel Aequivalente kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia, aber sehr veränderliche Mengen (bis zu 15 pC.) in Salzsäure Unlösliches.

Ein Kalkstein aus den Green-Mountains in Canada gab bei T. S. Hunt's (4) Untersuchung bei der Behandlung mit Essigsäure, der zuletzt etwas Salzsäure zugesetzt wurde, 30,08 pC. kohlens. Kalk, 3,68 kohlens. Magnesia, 5,45 Eisenoxyd und Thonerde, 0,06 Manganoxydul (zusammen 39,76 pC.) ab. Die rückständige Masse ergab die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	TiO_2	NiO	X*)	KO u. NaO	Z**)
53,20	7,90	15,75	8,79	6,30	0,15	2,45	0,66	4,80

*) Chrom- und Manganoxyd nebst Verlust. — **) Glühverlust.

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. XII, 1. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 173, 297, 506 f. — (3) Compt. rend. XLVI, 1261. — (4) Sill. Am. J. [2] XXVI, 238. Ueber Dolomite aus Canada vgl. auch S. 733 u. 784 ff. dieses Berichts.

Ueber die Zusammensetzung der Thone von verschiedenen Localitäten des Harzes, Thüringens u. a. hat Streng (1) Mittheilungen gemacht, über die der Thone von verschiedenen Localitäten Oesterreichs C. v. Hauer (2). Vgl. auch S. 653 u. 767. Thon.

Hauer (3) untersuchte ferner das Bindemittel der eocenen Wiener Sandsteine. Dasselbe besteht aus einem Gemenge von kohlens. Kalk, kohlens. Eisenoxydul und kohlens. Magnesia, deren gesammte und relative Gewichtsmenge sehr grofsen Schwankungen unterliegt. Sandstein.

Ueber die Erscheinung brennenden Gases im Krater des Vesuvs im Juli 1857 hat H. Abich (4) Mittheilungen gemacht. Er gewann die Ueberzeugung, dafs das zur Zeit, wo er beobachtete, periodisch tief aus der Lava sich hervorarbeitende und emporschleudernde Wirkung auf dieselbe ausübende Gas ein brennbares war; der blasse Lichtschimmer der momentan aufsteigenden Gasgarbe erinnerte am meisten an das Brennen des reinen oder schwach gekohlten Wasserstoffgases oder auch des Kohlenoxyds. Emanationen.

In einer Mittheilung über Ammoniakentwickelung aus Vulkanen erklärt sich Daubeny (5) dagegen, diese von der Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Substanzen abzuleiten. Er betrachtet die von ihm schon früher ausgesprochene Ansicht, freier Wasserstoff möge sich mit Stickstoff im Erdinnern unter starkem Druck direct zu Ammoniak vereinigen können, immer noch als beachtungswerth, erinnert aber auch daran, dafs nach den neueren Entdeckungen

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturwissensch. XII, 2 f. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 172, 696. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 105. — (4) Petersb. Acad. Bull. XVI, 258. — (5) Phil. Mag. [4] XV, 283; Instit. 1858, 194.

Emanationen. Titan und Bor sich direct mit dem Stickstoff zu Verbindungen, die bei Einwirkung von Alkalihydraten Ammoniak entwickeln, vereinigen können (1), und vermuthet, es möge auch Eisen der directen Vereinigung mit Stickstoff zu einer Verbindung, die Ammoniak liefern kann, fähig sein.

E. Mulder (2) hat, an seine S. 84 besprochenen Untersuchungen anknüpfend, Betrachtungen mitgetheilt über die Bildung schwefelhaltiger Gase in Vulkanen und Solfataren. Er geht davon aus, dafs der Schwefel ursprünglich unter der Erdrinde in Form von Schwefelmetallen vorhanden ist, aus welchen durch Einwirkung von Wasserdampf bei hoher Temperatur Metalloxyde und Schwefelwasserstoff entstehen; letzterer werde zunächst bei der vorauszusetzenden hoher Temperatur zu Wasserstoff und Schwefel zersetzt, auf diesen wirke, wo die Temperatur niedriger wird, Wasser unter Bildung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff ein, welche beiden Gase dann wieder bei Zutritt von Wasserdampf oder unter Mitwirkung von atmosphärischer Luft weitere Veränderung erleiden können. Bezüglich der eingehenderen Erörterungen Mulder's verweisen wir auf die Abhandlung.

Ch. Sainte-Claire Deville und F. Leblanc (3) haben ihre schon früher (4) angekündigten Untersuchungen über die den Borsäure-Fumarolen in Toskana entströmenden Gase jetzt ausführlicher mitgetheilt. Sie fanden die von Schmidt bereits (5) festgestellten Resultate bestätigt, dafs die Fumarolendämpfe allerdings präformirte Borsäure enthalten und dafs die ausströmenden Gase fast oder ganz

(1) Auf die Möglichkeit, dafs im Erdinnern Stickstoffbor zersetzt werde, hatten schon Wöhler und Deville (Jahresber. f. 1857, 92) aufmerksam gemacht. — (2) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, II. deel, 1. stuk, Onderzoek. 70. — (3) Compt. rend. XLVII, 317; Phil. Mag. [4] XVI, 284. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 718. — (5) Jahresber. f. 1856, 905; f. 1857, 718.

sauerstofffrei sind (1). Von dem am Monte Cerboli befindlichen Gasemanationen untersuchten sie *A* das Gas der untersten (Temp. 93°), *B* das der obersten Fumarole (Temp. 92); *C* ist die Zusammensetzung des Rückstandes, welcher bei diesen Analysen durch Absorptionsmittel nicht absorbirt wurde (alle Analysen geben Volumprocente an) : Emanationen.

	A	*B*			*C*	
SH	4,1	3,7	85,1	N	48,35	
CO_2	91,6	90,7		H	28,56	
O	0,0	0,0	2,7	C_2H_4	28,09	
N + X*)	4,3	5,6	12,2		100,00	
	100,0	100,0	100,0			

*) X = brennbares Gas.

Das Gas aus diesen Fumarolen, welches zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure durch Kalilauge, dann noch durch concentrirte Schwefelsäure geleitet war, ergab in zwei Analysen :

N	43,68	44,64
H	25,52	25,40
C_2H_4	30,80	29,96
	100,00	100,00.

In den Gasemanationen in der Schlucht der Possera tritt der freie Wasserstoff etwas mehr zurück. Es ergaben die Analysen *A* u. *B* von zweien dieser Gasausströmungen (Temp. 97 bis 99°), *C* der nicht absorbirbaren Rückstände dieser Gase :

	A	*B*		*C*
SH	1,62	2,13	N	56,75
CO_2	92,68	87,67	H	18,81
O	0,21	1,05	C_2H_4	24,44
N + X	5,49	9,15		100,00.
	100,00	100,00		

(1) Wo bei einigen der folgenden Analysen doch Sauerstoff gefunden wurde, beruht dies nach Deville u. Leblanc darauf, dafs in den zum Aufsammeln des Gases angewendeten Röhren die Luft nicht ganz entfernt war.

Diese Analysen wurden nach längerem Aufbewahren der Gase in [illegible] vorgenommen, wo ein Theil des ursprünglichen Schwefelwasserstoffgehaltes durch einen vorhandenen Sauerstoff und Feuchtigkeit zerstört worden sein konnte. Zwei an Ort und Stelle vorgenommene Versuche, wo das Gas durch eine [illegible] Lösung von essigs. Bleioxyd und dann durch Barytwasser geleitet und die Niederschläge [illegible] bestimmt wurden, ergaben [illegible] Vol. SH auf [illegible] CO_2 und [illegible] Vol. SH auf [illegible] CO_2.

Aus [illegible], die am Monte Cerboli [illegible] worden sind, strömt Gas, welches gleichfalls [illegible] Wasserstoff und Sumpfgas enthält. Das Gas von [illegible] Temp. [illegible] bis [illegible] ergab [illegible] dieselbe wie vorher [illegible]:

	A	B		C
SH	[illegible]	[illegible]	N	[illegible]
CO_2	[illegible]	[illegible]	H	[illegible]
O	[illegible]	[illegible]	C_2H_4	[illegible]
N + X	[illegible]	[illegible]		[illegible]
	[illegible]	[illegible]		

In dem oberen Theil des Possera-Thales sind [illegible] Stellen, wo ein stark nach Steinöl riechendes Gas ausströmt. Das Gas beider Localitäten enthält viel Kohlensäure und ein brennbares Gas; das der unteren Stelle ist kalt und enthält kaum Spuren von Schwefelwasserstoff; das der [illegible] Stelle entströmt mit einer Temperatur von [illegible] und enthält deutliche Spuren von Schwefelwasserstoff; außerdem wurden in 100 Vol. des letzteren Gases gefunden 81,1 CO_2; 2,5 [illegible]; 13,3 N; 1,3 H; 1,4 C_2H_4. — Kohlensäurehaltige Mineralquellen (die Bagni a Morbo) entspringen an der [illegible] Grenze der Fumarolen im Bett der Possera mit einer Temperatur von 48°, und eine dieser Quellen (die della Perla) entwickelt neben der Kohlensäure auch Schwefelwasserstoff.

Deville und Leblanc untersuchten noch die aus den in der folgenden Tabelle genannten benachbarten Orten dem Boden entströmenden Gase (N + X bedeutet das bei [illegible]

Behandlung des ursprünglichen Gases mit Absorptions- Emanationen.
mitteln unabsorbirt Bleibende) :

	Castelnuovo		Lago: San-Federico		Lago: Lago	Lago: San Eduardo (artesischer Brunnen)	Monte Rotondo	Sasso	
Temp. .	94°	94°	94°,5	94°,5	89°	100°	96°	95°,5	95°,5
SH . .	6,9	4,6	3,8	3,6	3,6	3,3	1,1	3,9	2,2
CO_2 . .	88,2	90,3	89,8	88,8	88,1	84,2	88,6	88,0	90,5
O . .	0,6	0,6	0,0	0,2	0,3	1,1	0,3	0,7	0,4
N . .					1,7	5,8	1,6		
H . .	} 4,3	4,5	6,4	7,4 {	4,3	3,0	4,6	} 7,4	6,9
C_2H_4 .					2,0	2,6	3,8		
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	N + X		N + X					N + X	
	N	37,4	N	14,6				N	37,55
	H	25,1	H	68,1				H	34,05
	C_2H_4	37,5	C_2H_4	17,3				C_2H_4	28,40
		100,0		100,0					100,00

Von der Marck (1) giebt als die Resultate seiner Untersuchung des Wassers eines im diluvialen Mergel stehenden Brunnens zu *Hamm* in Westphalen (spec. Gew. 1,00211; darin auch Spuren von phosphors. Thonerde, Fluorcalcium, Eisenoxyd- und Brommagnesium) für 7680 Th. Wasser : Quell- u. Brunnenwasser. Deutsche.

Chlornatrium	1,5606	Kieselsäure	0,1828
Chlorkalium	1,1965	Ammoniak	0,0084
Chlormagnesium . . .	0,9953	Organ. Substanz . . .	1,4546
Schwefels. Kalk . . .	1,7449		12,0982
Schwefels. Kali . . .	1,1574	Ueberschufs an Natron .	0,4155
Salpeters. Natron . . .	1,1343	Kohlensäure	1,3571
Kohlens. Kalk	2,4945	Feste Bestandtheile, direct	
Kohlens. Magnesia . .	0,1359	bestimmt	14,2632
Phosphors. Kalk . . .	0,0330		

(1) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. Rheinlande u. Westphalens XV, 23.

Quell- u. Brunnenwasser. Deutsche.

In 7680 Th. des Wassers einer incrustirenden Quelle, welche aus dem oberen Senon-Kreidemergel zwischen den Dörfern Hövel und Herbern nördlich von Hamm zu Tage kommt, fand er 0,2304 schwefels. und salzs. Salze von Natron, Kalk, Magnesia und 2,1120 kohlens. Salze von Kalk und Magnesia, in freier Kohlensäure gelöst (Summe 2,3424).

Nach Vlaanderen (1) enthalten 1000 Th. des Wassers der Wasserheilanstalt *Marienberg bei Boppard* am Rhein:

Chlor-natrium	Kohlens. Natron	Kiesels. Natron	Schwefels. Kalk	Kohlens. Kalk	Kohlens. Magnesia	Summe	S. g. freie Kohlensäure
0,107	0,142	0,014	0,051	0,093	0,023	0,430 *)	0,189

*) direct gefundener Abdampfrückstand : 0,436.

In 1000 Th. des Wassers der neu erbohrten Schwefelquelle zu *Bad Homburg* (Temperatur 11°,3) sind nach Fresenius (2) enthalten :

Chlornatrium	3,102812	Kohlens. Eisenoxydul	0,08013[illegible]
Chlorkalium	0,089260	Kohlens. Manganoxydul	0,00155[illegible]
Chlorammonium . . .	0,009370	Kieselsäure	0,0201[illegible]
Schwefels. Kali . . .	0,035038	Summe d. fest. Bestandth.	4,22[illegible]
Chlormagnesium . . .	0,084000	Abdampfrückst., dir. best.	4,143[illegible]
Kohlens. Magnesia . .	0,128688		
Kohlens. Kalk . . .	0,669534	Halbfreie Kohlensäure	0,3931[illegible]
Phosphors. Kalk . . .	0,001001	Freie Kohlensäure . .	1,8651[illegible]
Kohlens. Baryt . . .	0,000180	Schwefelwasserstoff .	0,0014[illegible]

Bei der Quellentemperatur und Normalbarometerstand beträgt die wirklich freie Kohlensäure 990,3, die freie und halbfreie (mit den einfach-kohlens. Salzen zu zweifach-kohlens. verbundene) zusammen 1196,2 CC. für 1 Liter Wasser, der Schwefelwasserstoff 0,964 CC. In dem Wasser sind auch unwägbare Mengen von Jod- und Bromnatrium, salpeters. und bors. Natron, Chlorlithium, Thonerde, arsens. Kalk, organische Materien, Stickgas und Sauerstoffgas enthalten. 1000 Vol. des aus der Quelle frei ausströmenden Gases enthalten 8,1 Sauerstoffgas, 198,9 Stickgas, 793,0 Kohlensäure.

Nach Bunsen (3) enthalten 10000 Th. des Wassers der Elisabethenquelle zu *Rothenfels* in Baden (Temperatur 19°,3; spec. Gew. 1,0038) :

(1) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, I. deel, 1. stuk, Onderz. 9; aus Donders u. Berlin's Archiv f. d. holländischen Beiträge zur Natur- und Heilkunde I, 399 in Chem. Centr. 1858, 700. — (2) J. pr. Chem. LXXIII, 83; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 321. — (3) Wie Riegel im N. Jahrb. Pharm. IX, 301 mittheilt.

Quell u. Brunnenwasser. Deutsche.

2f.-kohlens. Kalk . . .	2,511	Chlornatrium	40,755
„ „ Magnesia .	0,118	Chlorkalium	1,237
„ „ Eisenoxydul	0,024	Bromnatrium	Spur
„ „ Manganoxydul	Spur	Salpeters. Ammoniak . .	0,014
„ „ Ammoniak .	0,061	Kieselsäure	0,181
Schwefels. Kalk	2,330	Thonerde	0,007
Phosphors. Kalk . . .	0,026	Propions. Verbb. . . .	Spur
Chlorcalcium	1,608	Summe	50,872
Chlormagnesium . . .	1,500	Freie Kohlensäure . . .	1,065

Nach einer von Liebig (1) veröffentlichten Analyse der Jodquellen zu *Salzbrunn* bei Kempten enthalten 7680 Th. dieses Jodwassers, abgesehen von Spuren von Brommagnesium, Thonerde, Borsäure und Schwefelsäure :

Jodmagnesium	0,1104	Kohlens. Kalk	2,4806
Chlormagnesium . . .	1,0360	Kohlens. Magnesia . .	0,4208
Chlorcalcium	0,2634	Eisenoxyd	0,0142
Chlornatrium	14,6534	Kieselsäure	0,0346
Chlorkalium	0,1367	Summe	19,1745
Chlorammonium . . .	0,0244	Freie Kohlensäure . .	1,4742

Nach C. Sommer's (2) Untersuchung enthalten 100 Th. Wasser der Soolquelle zu *Karlshafen* in Kurhessen (spec. Gew. 1,01429) :

NaCl	NaBr	FeO, CO_2	CaO, CO_2	CaO, SO_3	MgO, CO_2	MgO, SO_3	Summe*)
1,70600	0,00015	0,00144	0,03160	0,04347	0,00168	0,04620	1,83058

*) Abdampfrückstand direct bestimmt 1,876. Das Wasser enthält auch Spuren von Kieselsäure, Kali und organischen Substanzen. 100 Th. Wasser enthalten 0,0295 Th. oder 100 CC. Wasser 15,99 CC. s. g. freie Kohlensäure.

Das kalte Schwefelwasser von *Tennstädt* in Thüringen (Temperatur wechselnd; spec. Gew. 1,0016) enthält nach H. Ludwig (3) in 1000 Th. :

KO, SO_3	NaO, SO_3	CaO, SO_3	$3 CaO, PO_5$	CaCl	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Al_2O_3, SiO_3	SiO_3
0,0191	0,0632	0,6916	0,0058	0,0398	0,2838	0,2438	0,0054	0,0069,

ferner 0,0799 organische Substanz (hauptsächlich Quellsäure, mit einer in Aether löslichen gelben Substanz), Spuren von Brommagnesium, Eisen- und Manganoxydul und kohlens. Ammoniak, 0,0302 Schwefelwasserstoff (für 1000 CC. Wasser 19,8 CC. bei Normalbarometerstand und 0°), 0,2526 s. g. halbgebundene Kohlensäure (127,5 CC.) und 0,0824

(1) Aus N. Repert. Pharm. VI, Hft. 10 in N. Jahrb. Pharm. IX, 336. — (2) Arch. Pharm. [2] XCIV, 137; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 441. — (3) Arch. Pharm. [2] XCIII, 129 u. 257.

Quell- u. Brunnenwasser. Deutschland.

freie Kohlensäure (41,6 CC.). Der Abdampfrückstand wurde direct bestimmt zu 1,4…2.

Liebig (1) hat über die Aehnlichkeit des Vorkommens und des Gehaltes der Schönbornsquelle zu *Kissingen* mit der Friedrichshaller Soolquelle, und über die Identität des zu Kissingen gewonnenen Bitterwassers mit dem Friedrichshaller, was Gehalt und Wirkungen betrifft, Mittheilungen gemacht.

Nach F. Köppen (2) enthält das Wasser der Adelheitsquelle zu *Heilbrunn* in Oberbayern auch Borsäure.

Nach Tschermak (3) sind in 1000 Th. des Mineralwassers von *Kondrau* bei Regensburg (spec. Gew. 1,0035; darin auch Spuren von Fluorcalcium und organischen Substanzen) enthalten :

Schwefels. Kali	0,1023	2 f.-kohlens. Eisenoxydul	[illegible]
Schwefels. Natron	0,1556	" " Kalk	0,5446
Chlornatrium	1,8778	" " Magnesia	[illegible]
1 f.-kohlens. Natron	0,5301	Summe dieser Bestandth.	[illegible]
Phosphors. Thonerde	0,0092		
Kieselsäure	0,0219	Freie Kohlensäure	[illegible]

Nach Gottlieb (4) sind in 10000 Th. des Wassers des Marienbrunnens bei *Gabernegg* in Süd-Steyermark (spec. Gew. 1,0077; darin auch Spuren von Jod und Lithion) enthalten :

Chlornatrium	0,277	Basisch-phosphors. Thonerde	0,019
Schwefels. Natron	1,790	Kieselsäure	0,025
Salpeters. Natron	0,405	Summe der fixen Bestandtheile	61,17…
Kohlens. Natron	53,730	Abdampfrückstand, direct best.	61,9
Kohlens. Kalk	1,557		
Kohlens. Magnesia	3,308	Halbgebundene Kohlensäure	25,045
Kohlens. Baryt	0,016	Freie Kohlensäure	16,967
Kohlens. Eisenoxydul	0,040		

1000 Th. Wasser der warmen Quelle von *Monfalcone* in der Gegend von Triest (Temperatur 36 bis 37°,5; spec.

(1) Ann. Ch. Pharm. CVII, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 724. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 448; Arch. Pharm. [2] XCIV, 276. — (3) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 297. — (4) Wien. Acad. Ber. XXX, 191; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 612.

Gew. 1,01013; darin sind auch Spuren von Schwefelwasserstoff) enthalten nach C. v. Hauer (1): Quell- u. Brunnenwasser. Deutsche.

2 f.-kohlens. Kalk	0,188	Kieselsäure	0,014
Schwefels. Kalk	0,876	Thonerde u. Eisenoxyd	0,007
Schwefels. Kali	0,244	Summe dieser Bestandtheile	13,135
Schwefels. Natron	0,651	Abdampfrückstand, direct best.	13,155
Chlornatrium	9,616		
Chlormagnesium	1,582	Freie Kohlensäure	0,236
Brommagnesium	0,022		

Hauer theilt auch eine von Chiozza 1856 ausgeführte Untersuchung dieses Wassers mit, nach welcher das spec. Gew. 1,0115 und in 1000 Th. folgende Bestandtheile gefunden wurden:

Kieselsäure	0,018	Chlorkalium	0,211
Thonerde und Eisenoxyd	0,002	Bromnatrium	0,029
Kohlens. Kalk	0,123	Chlornatrium	9,614
Schwefels. Kalk	0,773		12,693
Schwefels. Magnesia	0,816		
Chlormagnesium	1,107	Freie Kohlensäure	0,295

P. Weselsky und A. Bauer (2) untersuchten das Wasser des *König-Ferdinand-Eisenbades* im Weidritzthale bei Presburg. In 1000 Th. des Wassers (dieses hat wechselnde Temperatur, das spec. Gew. 1,00032) sind enthalten: Ungarische.

Chlorkalium	0,00576	Spuren von Mangan, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff und organischer Substanz.
Kohlens. Kali	0,00295	
» Natron	0,04204	
» Kalk	0,09225	
» Magnesia	0,03858	Halbfreie (an einfach-kohlens. Salze zu zweifach-kohlens. gebundene) Kohlensäure 0,08835
» Eisenoxydul	0,01571	
Thonerde (mit Phosphors.?)	0,00227	
Kieselsäure	0,02740	Freie Kohlensäure 0,01839
Summe dieser Bestandtheile	0,22696	
Abdampfrückstand, dir. best.	0,20885	

Ueber die Mineralquellen von *Szántó*, *Magyarád* und *Bori* im Honther Comitate hat H. Wolf (3) Mittheilungen

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 497. — (2) Wien. Acad. Ber. XXIX, 585; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 652. — (3) Verhandl. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 152; Jahrb. Min. 1859, 198.

Quell- u. Brunnenwasser. Ungarische.

gemacht; chemische Analysen dieser Wasser sind nicht angestellt.

E. E. Lang (1) untersuchte zwei Quellen des *Trentschin-Töplitzer Bads* in Ungarn, *A* das Wasser des Brünnleins (der Urquelle), *B* das Wasser des Spiegelbades Nr. 1; ferner den Badewasser-Schlamm (bei 100° getrocknet; *C*). Bei *A* u. *B* sind die Bestandtheile für 1000 Th. Wasser, bei *C* für 100 Th. Badewasserschlamm angegeben.

	A	*B*
Temperatur	40°	38°,5
Spec. Gew.	1,0026	1,0028
Kieselsäure	0,007	0,032
Thonerde	0,009	0,017
Kohlens. Kalk	0,693	0,800
„ Magnesia	0,208	0,237
Chlornatrium	0,158	0,142
Schwefels. Kali	0,285	0,124
„ Natron	0,295	0,284
„ Kalk	0,505	0,401
„ Magnesia	0,261	0,233
Organ. Subst.	Spur	—
Summe dieser Bestandth.	2,371	2,270
Abdampfrückstand, direct bestimmt	2,370	2,275
Freie u. halbfr. Kohlens.	0,636	0,499
Schwefelwasserstoff	0,006	0,008

	C
Sand	24,1
Eisenoxyd u. Spur von Thonerde	2,0
Kohlens. Kalk	2,7
„ Magnesia	1,2
Schwefel	66,1
Organ. Subst.	3,9
	100,0

Croatische.

C. v. Hauer untersuchte (2) das Wasser der Schwefeltherme *Warasdin-Töplitz* in Croatien (*A*), und (3) von den in demselben Lande befindlichen Quellen von *Krapina-Töplitz* die Quelle des oberen Badl's Bades (*B*) und die des Dubrawa-Bades (*C*). In 1000 Th. Wasser sind enthalten:

(1) Verhandl. d. Ver. f. Naturkunde zu Presburg, II. Jahrg. (1857), 2. Hft., 1. — (2) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 165. — (3) Daselbst, 229.

Quell- u. Brunnenwasser. Croatische.

	A	B	C
Temperatur	56-57°	42-48°	42-42°,5
Spec. Gew.	1,00086	1,00085	1,00049
Schwefels. Kali	0,0376	0,0077	0,0083
" Natron	0,1745	0,0261	0,0270
" Kalk	0,0308	0,0090	0,0194
" Magnesia	—	0,0060	0,0192
Chlornatrium	0,1037	0,0044	0,0046
Chlormagnesium	0,0191	—	—
Zweif.-kohlens. Kalk	0,4238	0,1895	0,1656
" " Magnesia	0,1184	0,1882	0,1232
" " Eisenoxydul	0,0080	—	—
Kieselsäure	0,0484	0,0208	0,0187
Thonerde	0,0018	0,0025	0,0029
Eisenoxyd	—		
Organische Substanzen	Spuren	Spuren	Spuren
Summe dieser Bestandtheile	0,9656	0,4042	0,3889
Abdampfrückstand, direct bestimmt	0,7938	0,2916	0,2921
Freie Kohlensäure	0,1281	0,2990*)	0,2717*)
Schwefelwasserstoff	0,0075	—	—
Stickstoff	Spur	—	—

*) Nach späterer Bestimmung (Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 276) an der Quelle selbst beträgt die Gesammtmenge der Kohlensäure in 1000 Th. des Wassers B 0,5879, des Wassers C 0,5799, und sind auch Spuren von Jod in diesem Wasser enthalten.

Istrische. Italiänische.

Hauer (1) untersuchte auch das Wasser der Schwefeltherme von *San-Stefano* (zwischen Montona und Pinguente) in Istrien (*A*), Hlasiwetz (2) das Mineralwasser *del Franco zu Recoaro* in der Nähe von Vicenza (*B*; darin auch Spuren von Phosphorsäure, Jod, Lithion, Mangan; organische Substanz fehlt fast ganz). In 1000 Th. Wasser sind enthalten :

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1858, 689. — (2) Aus Wien. Acad. Ber. XXXIII, 89 im Ausz. in Chem. Centr. 1859, 89.

Quell- u. Brunnenwasser

A		B	
Temperatur	36°,5	Temperatur	11°,2
Sp. Gew.	1,00223	Sp. Gew.	1,[illegible]
Schwefels. Kalk	0,559	Schwefels. Magnesia	[illegible]
2 f.-kohlens. Kalk	0,200	Schwefels. Kalk	[illegible]
Chlorcalcium	0,277	Schwefels. Kali	[illegible]
Chlormagnesium	0,257	Kohlens. Kali	[illegible]
Chlornatrium	1,414	Kohlens. Natron	[illegible]
Kohlens. Natron	0,299	Kohlens. Kalk	[illegible]
Chlorkalium	Spur	Kohlens. Eisenoxydul	[illegible]
2 f.-kohlens. Magnesia	Spur	Kohlens. Magnesia	[illegible]
Kieselsäure	0,026	Chlornatrium	[illegible]
Thonerde u. Eisenoxyd	0,007	Kiesels. Thonerde	[illegible]
Organ. Substanzen	Spur	Kieselsäure	[illegible]
Summe d. Bestandth.	3,039	Summe d. Bestandth.	[illegible]
Abdampfrückst., dir. best.	2,866		
Schwefelwasserstoff	0,035	S. g. freie Kohlensäure	[illegible]

Nach Viale und Latini (1) soll in dem Gas, welches sich aus dem Schwefelwasser von *Tivoli* entwickelt, aufser Schwefelwasserstoff auch Arsen, wahrscheinlich in Form von Arsenwasserstoff, enthalten sein.

Schweizerische.

1000 Theile Wasser der Schwefelquelle *alle Prese* zu Poschiavo (Puschlaw) in Graubünden (Temperatur 8°; spec. Gew. 1,00026) enthalten nach Wittstein (2):

Schwefels. Kali	0,021794	Uebertrag	0,27615[illegible]
" Natron	0,008104	Phosphors. Kalk	0,006334
" Ammoniak	0,003140	Chlorcalcium	0,01[illegible]
" Kalk	0,125079	Freie Kieselsäure	0,012[illegible]
Unterschwefligs. Kalk	0,005187	Freie Kohlensäure	0,05[illegible]
" Magnesia	0,015151	Freier Schwefelwasserstoff	0,00[illegible]
2 f.-kohlens. Magnesia	0,094697	Stickstoffh. org. Subst.	0,059[illegible]
" " Eisenoxydul	0,005014		
	0,276156	Summe aller Bestandth.	0,42[illegible]

P. Bolley und Fr. Schweizer (3) fanden in 1 Liter des Schwefelwassers von *Schinznach* (Temperatur 28 bis 35°; spec. Gew. 1,00225):

(1) J. pharm. [3] XXXIII, 174. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 349. — (3) Ann. Ch. Pharm. CVI, 237; Chem. Centr. 1858, 6[illegible].

Schwefels. Kali	0,0805	(Uebertrag	2,5847)
» Natron	1,2868	Magnesia	0,0836
» Kalk	0,1571	Eisenoxydul	0,0011
Chlorcalcium	0,7144	Thonerde	0,0103
Chlormagnesium	0,1496	Kieselsäure	0,0128
Kohlens. Magnesia	0,0042	Summe d. festen Bestandth.	2,6425
» Kalk	0,1426	Abdampfrückst., dir. best.	2,771
	2,5847	S. g. freie Kohlensäure	0,1654 = 92,6cc *)
		Schwefelwasserstoff	0,0515-0,0915 = 36,7-65,2cc.

*) bei der Quellentemperatur.

Quell- u. Brunnenwasser. Schweizerische.

Heusser (1) untersuchte das Wasser von zwei in Folge des Erdbebens 1856 im Visperthal neu entstandenen Quellen, *A* einer zwischen Vispach und Stalden (spec. Gew. 1,008; Gehalt an s. g. freier Kohlensäure 0,2068 Grm. o. 105,15 CC. in 1 Liter), *B* einer oberhalb Eichholz (spec. Gew. 1,0073; Gehalt an s. g. freier Kohlensäure 0,286 Grm. o. 145,43 CC. in 1 Liter). Die Analysen ergaben für 1000 Th. Wasser (in dem Wasser beider Quellen sind auch Spuren von kohlens. Eisenoxydul enthalten; der Summe der fixen Bestandtheile ist der direct gefundene Abdampfrückstand in Klammern zugefügt) :

	CaO,CO_2	MgO,CO_2	CaO,SO_3	NaO,SO_3	NaCl	SiO_3	Summe
A	0,1085	0,0310	0,1385	0,5180	0,0282	0,0118	0,8810 (0,7988)
B	0,1370	0,0350	0,0711	0,3119	0,0568	0,0118	0,6226 (0,6080)

Fellenberg (2) untersuchte von den Quellen von *Leuk* das Wasser der Balmquelle (*A*; Temperatur 70 R. [?]; spec. Gew. 1,00247) und das der Badquelle (Temperatur 6⁰,75 R. [?]; spec. Gew. 1,00159). In 10000 Grm. sind enthalten :

(1) Vierteljahrsschr. d. naturforsch. Gesellsch. in Zürich, 2. Jahrgang, 78. — (2) Aus d. Schriften d. Berner naturf. Gesellsch. 1857, 49 in Kenngott's Uebersicht d. mineralog. Forsch. f. 1856 u. 1857, 11.

	A	B
Chlornatrium . .	0,0528	0,0567
Schwefels. Natron .	0,4072	0,0395
„ Kali . .	0,0640	0,0223
„ Magnesia	2,0290	1,8937
„ Strontian	0,0957	0,0380
„ Kalk .	16,7920	7,7144
	19,4407	9,7596
(Uebertrag . . .	19,4407	9,7596
Kohlens. Kalk . . .	2,7618	3,346
„ Magnesia . .	0,2104	–
Eisenoxyd	0,1057	0,0403
Phosphors. Kalk . .	0,0399	
Kieselsäure	0,1506	0,109
Summe der festen Bestandtheile . . .	22,7091	13,256
Schwefelwasserstoff .	655,4^{cc}	28,7^{cc}

Quell- u. Brunnenwasser. Französische.

Nach O. Henry d. ä. (1) enthalten 1000 Th. des Schwefelwassers von *Montbrun* (Dép. d. Drôme), und zwar *A* der Source-des-rochers (Temperatur 12^{0},5) und *B* de Source-des-plâtrières :

	A	B
Schwefelcalcium	0,080	0,01
Schwefelmagnesium	Spur	
Schwefels. Kalk	1,050	1,40
Schwefels. Natron u. schwefels. Magnesia	0,370	0,400
Zweifach-kohlens. Salze von Kalk und Magnesia . .	0,300	0,36
Chlorverbb. von Natrium, Magnesium u. Calcium . .	0,380	0,355
Ammoniak- u. Kalisalz	Spur	Spur
Kieselsäure, Thonerde, Erdphosphat, Eisenoxyd . . .	0,060	0,070
Bituminöse organische Substanz	Spur	Spur
Summe dieser Bestandtheile	2,190	2,60

In 1 Liter Wasser von *Bondonneau* (Dép. d. Drôme sind nach O. Henry d. ä., wie Grasset (2) mittheilt, enthalten :

Zweif.-kohlens. Salze von Kalk u. Magnesia .	0,390 Grm.
Zweif.-kohlens. Natron	0,006
Schwefels. Salze von Natron, Kalk, Magnesia	0,048
Chlornatrium	0,080
Jod- u. Brom-Alkalimetalle	0,008
Eisenoxyd mit Mangan	0,002
Kieselsäure u. Thonerde	0,128
Kalisalz, Erdphosphat, Arsen	Spuren
Stickstoffhalt. organ. Substanz	unbestimmt
Freie Kohlensäure	667 CC.
Freier Schwefelwasserstoff	Spuren

(1) J. pharm. [3] XXXIII, 91. — (2) Compt. rend. XLVI, 182; Instit. 1858, 37.

Socquet (1) hat über die Mineralquellen von *Condillac* (Dép. d. Drôme) Mittheilungen gemacht, welchen wir folgende Analysen O. Henry's entnehmen. Es enthalten 1000 Grm. Wasser *A* der Source-Anastasie, *B* der Source-Lise : Quell- u. Brunnen-wasser. Französische.

	A	*B* *)
Zweif.-kohlens. Kalk	1,359 Grm.	0,954 Grm.
Zweif.-kohlens. Natron	0,166	0,155
Zweif.-kohlens. Magnesia	0,085	wenig
Kiesels. Kalk u. Thonerde	0,245	0,715
Schwefels. Natron	0,475	0,090
Chlornatrium u. Chlorcalcium	0,150	0,170
Jod, Salpetersäure (?), Kali, organ. Subst.	Spur	Spur
Quells. u. kohlens. Eisenoxydul	0,010	0,081
Summe der fixen Bestandtheile	2,140	2,115
Freie Kohlensäure	548 CC.	580 CC.
Schwefelwasserstoff		Spur

*) enthält auch Spuren von Arsen und Mangan.

Cauvy (2) untersuchte das Wasser der Mineralquellen von *Sylvanès* (Dép. d. Aveyron); er giebt an für 1 Liter Wasser der Quelle Nr. 3 (Temperatur 34°) und Nr. 4 (Temperatur 31°,5) :

	Nr. 3. Grm.	Nr. 4. Grm.		Nr. 3. Grm.	Nr. 4. Grm.
Kiesels. Magnesia . .	0,0476	0,0698 (Magnesia u. Kalk zusammen)	Schwefels. Natron . .	0,0769	0,0769
Kiesels. Kalk . . .			Chlornatrium	0,2671	0,2491
Kohlens. Magnesia . .	0,0905	0,0917	Kohlens. Kalk, -Magnesia u. -Eisen . . .	0,0210	0,0215
Kohlens. Kalk . . .	0,2286	0,2447		0,7578	0,7587
Arsens. Magnesia und -Eisen	0,0161	Spur	Freie Kohlensäure . .	120 CC.	110 CC.

Im Ocker von Nr. 3 seien 1,570, in dem von Nr. 4 1,450 pC. arsenige Säure enthalten.

Ueber die organisirte, als Glairin u. a. bezeichnete Substanz, die sich in den Schwefelwassern der Pyrenäen ausbildet, hat J. L. Soubeiran (3) ausgedehnte Untersuchungen veröffentlicht, die sich hier nicht wohl im Auszug wiedergeben lassen.

(1) Compt. rend. XLVI, 584. — (2) Compt. rend. XLVI, 1167. — (3) J. pharm. [3] XXXIII, 199, 266, 421; XXXIV, 37.

Quell- u. Brunnenwasser. Französische.

Poggiale (1) untersuchte von den Mineralquellen zu *Amélie-les-Bains* die als Gros-Escaldadou (*A*; Temperatur 62°,25; spec. Gew. 1,00022) und die als Petit-Escaldadou (*B*; Temperatur 60°) bezeichnete vollständiger. Er fand in 1000 Th. Wasser :

	A	B		A	B
Schwefelnatrium	0,012	0,011	Thonerde u. Eisenoxyd	0,004	[illegible]
Chlornatrium	0,044	0,045	Kalk u. Magnesia	Spur	Spur
Kohlens. Natron	0,071	0,087 (Kohlens. Natron u. Kohlens. Kali zusammen)	Glairin	0,009	[illegible]
Kohlens. Kali	0,016				
Schwefels. Natron	0,049	0,060	Summe dieser Bestandtheile	0,317	[illegible]
Kiesels. Natron	0,118	0,119			

Er hat zugleich Mittheilungen gemacht (2) darüber, wie solche Wasser auf längere Strecken ohne Verlust an wirksamen Bestandtheilen zu leiten sind.

Griechische.

Ueber einige Mineralwasser Griechenlands hat Landerer (3) kurze Angaben gemacht; wir heben nur hervor, dafs nach ihm 16 Unzen des Mineralwassers neben der Kirche des S. Anargyros bei *Hermione* enthalten :

NaO, CO_2	CaO, CO_2	$MgCl$	$NaCl$	NaO, SO_3
2,5	1,5	2,5	5,6	1,3 Gran.

und noch freie Kohlensäure. — Ueber die sich aus dem Mineralwasser bei den Thermopylen absetzende Masse vgl. S. 762.

Asiatische.

A. Göbel (4) untersuchte einige Quellwasser aus Nord-Persien und knüpfte daran Betrachtungen über die Herkunft der Soda und des Glaubersalzes in den Seen von Armenien. Dibbits (5) analysirte das Mineralwasser von der Dessa Moloong, in der Nähe von Soerabaya auf Java.

Afrikanische.

Ueber die Zusammensetzung des Wassers verschiedener artesischer Brunnen, die in der Sahara, in der Provinz Constantine in Algerien, gebohrt wurden, hat, nach Analysen

(1) J. pharm. [3] XXXIV, 161. — (2) Hierüber auch Compt. rend. XLVII, 103. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 33. — (4) Petersb. Acad. Bull. XVII, 241. — (5) Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, II. deel, 2. stuk, Onderz. 173.

von Lefranc, Desvaux (1) Mittheilungen gemacht. Ueber die Heilquellen der ägyptischen Oasen hat Landerer (2) einige Angaben veröffentlicht. Quell- u. Brunnenwasser.

Für verschiedene Mineralquellen Canada's hat T. S. Hunt (3) die Resultate seiner Untersuchungen, bezüglich des Gesammtgehalts an festen Bestandtheilen und des Gehalts an mehreren einzelnen Salzen, zusammengestellt. Amerikanische.

C. v. Reichenbach hat, im Anschlufs an seine im vorhergehenden Jahresberichte S. 731 u. 734 erwähnten Veröffentlichungen, Weiteres über die Meteoriten im Allgemeinen mitgetheilt. — Bezüglich der Rinde der meteorischen Eisenmassen unterscheidet Reichenbach (4) die als dünner schwarzer Ueberzug frisch gefallene Meteoriten überziehende, vorzugsweise aus Eisenoxydul bestehende, und die an solchen Meteoriten, die längere Zeit bereits auf der Erde gelegen, sich zeigende dicke braunschwarze, aus Eisenoxydhydrat bestehende. Er bespricht, dafs keiner von den Ueberzügen, die wir an den Meteoreisenmassen wahrnehmen, primär ist; dafs die an frisch gefallenen Massen sich zeigende Oxydulhaut erst secundär, innerhalb der Atmosphäre in Folge oberflächlicher Verbrennung des Eisens in der Atmosphäre, sich bildete; dafs endlich die aus Oxydhydrat u. a. bestehende Kruste erst tertiär, an der Lagerstätte durch Einwirkung von Luft, Wasser u. a., entstand. Auch die glasigen Rinden frisch gefallener Meteorsteine sind, wie Reichenbach weiter erörtert (5), das Product oberflächlicher Schmelzung der Steinsubstanz in der Atmosphäre; er bespricht das verschiedene Aussehen, welches solche Meteoriten. Allgemeines.

(1) Ann. min. [5] XIV, 438 ff. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. VII, 84. — (3) Phil. Mag. [4] XVI, 878. — (4) Pogg. Ann. CIII, 687. — (5) Pogg. Ann. CIV, 473.

Allgemeines. Rinden zeigen können, ferner die von diesen zu unterscheidenden Verwitterungsrinden, welche die wenigen nach längerem Lagern auf der Erde gefundenen Meteorsteine umgeben; bezüglich der an Bruchflächen von Meteorsteinen sichtbaren schwarzen Linien erläutert er, dafs dieselben, mindestens in gewissen Fällen, davon herrühren, dafs geschmolzene Rindensubstanz in Risse des Steines eindrang.

Reichenbach hat ferner (1) die Meteoriten und die Kometen nach ihren gegenseitigen Beziehungen betrachtet. Er bespricht, dafs wir an den Meteoriten, sowohl den steinartigen als den Eisenmassen, ein Aggregat fertig ausgebildeter Kügelchen haben, die in manchen Stein- und Eisenmassen so überhand nehmen, dafs sie allein fast den ganzen Meteoriten ausmachen; ferner, dafs ein jedes solches Kügelchen sich aus schwebenden materiellen Punkten bilden mufste, welche schwarmartig im Weltraume vorhanden waren. Er vergleicht hiermit die Erscheinung von Kometen, wo lockere durchsichtige Schwärme kleiner fester Körnchen, die im Weltraume schweben, anzunehmen sind. Er findet in der Beschaffenheit und dem davon abgeleiteten Entwicklungsgange der Meteoriten auffallende Analogieen für die Erscheinungen, welche die Kometen darbieten; nach seiner Ansicht zeigt sich ein Kometenkern und ein Kometenschweif, wie ihn die Wirklichkeit darbietet und so weit die Untersuchung reicht, in Nichts verschieden von einem Meteoritenkügelchenschwarm, wie er apriorisch erschlossen und hypothetisch zugelassen werden müsse; Kometen und Meteoriten betrachtet er als eine und dieselbe Erscheinung, die Kometen als in der Bildung begriffene Meteoriten.

Die Resultate von Untersuchungen über die Anzahl der Meteoriten und von Betrachtungen über ihre Rolle im Weltgebäude fafst Reichenbach (2) in dem Folgenden

(1) Pogg. Ann. CV, 438. — (2) Pogg. Ann. CV, 551.

zusammen : Täglich fallen wenigstens 12, jährlich 4500 Meteoriten auf die Erde nieder. Manche davon sind sehr klein, manche aber grofs und mehrere hunderte und tausende von Zentnern schwer. Grofse, auf der Erde zerstreut umherliegende Massen, wie manche Dolerite, scheinen meteoritischen Ursprungs zu sein, und diese müssen endlich nothwendig auf das Gleichgewicht der Erde einigen Einflufs üben. Die auf ihrer Oberfläche sich wiederholenden Flötzformationen mit ihren verschütteten Welten von Organismen können einzelnen grofsen Meteoritenstürzen und ihren Folgen zugeschrieben werden. Die Mineralspecies, die sich in den Meteoriten vorfinden, sind fast alle in den vulkanischen und plutonischen Gesteinen des Erdballs vorhanden; die Grundstoffe, welche die Meteoriten enthalten, sind ohne Ausnahme auf der Erde schon vorräthig; das spec. Gew. der Erde und das der Gesammtheit der Meteoriten ergiebt sich als gleich. Selbst die Erdwärme mit ihrer Zunahme nach der Tiefe und die Laven sammt den vulkanischen Feuern reihen sich an die Feuererscheinungen und die Rindenschmelzhitze, mit welcher die Meteoriten ihren Zutritt zur Erde bezeichnen. Die Erde zeigt somit auffallende Analogieen mit den Meteoriten, und ist möglicherweise selbst Nichts Anderes als ein Aggregat von Meteoriten; Trabanten, Asteroïden und Planeten befinden sich in ähnlichen Verhältnissen; die Gröfsenverschiedenheiten der Planeten unter sich sind proportional denen der Meteoriten unter sich, und dasselbe läfst sich für die Stoffverschiedenheiten aus der Erfahrung ableiten. Reichenbach sieht in Allem diesem eine Hinweisung auf die Wahrscheinlichkeit, dafs alle planetarischen Körper mit unserer Erde von keinem anderen als von meteoritischem Ursprung sich ableiten, oder dafs umgekehrt alle Meteoriten Nichts Anderes als kleine Planeten sind, die in unserem Sonnensystem umlaufen. Bezüglich dessen, was er in der im Vorhergehenden besprochenen Abhandlung darlegte, bemerkt er noch, dafs

Allgemeines.

Allgemeines. die Stellung der Meteoriten ziemlich genau zwischen die Asteroïden und die Kometen falle.

Ein am 14. Nov. 1856 auf ein Schiff in den indischen Gewässern, etwa 60 geogr. Meilen südöstlich von Java, gefallener Staub ist von Ehrenberg (1) genau untersucht worden. Dieser betrachtet diesen Staub, welcher aus schwarzen, polirten und hohlen, Vogelschrot ähnlichen, dem Magnet folgenden, kleinen Massen bestand, als tellurischen Ursprungs und macht es wahrscheinlich, dafs derselbe aus einem Vulkan auf Java ausgeworfen gewesen sei; die hohlen Körnchen dieses Staubes fand er in manchen Beziehungen den hohlen, aus Eisenoxydoxydul bestehenden Bläschen vergleichbar, die sich bei dem Verbrennen einer Stahlfeder in Sauerstoffgas in zahlloser Menge bilden. — Reichenbach (2) glaubt nicht, dafs jener Staub vulkanischen Ursprungs gewesen sei, sondern betrachtet ihn als das Product einer Feuerkugel, welcher ein Eisenmeteorit oder ein eisenreicher Steinmeteorit zu Grunde lag, bei dessen Durchzug durch die Atmosphäre Eisen zu Oxydoxydul verbrannte, welches in Bläschenform von der Masse absprühte (ganz ähnliche Bläschen bilden die in Wasser aufgefangenen Funken, die von einer zu heftigem Glühen erhitzten Eisenmasse in der Luft absprühen); wahrscheinlich bestehe der feurige Schweif der Meteoriten allgemein aus ihren Schmelz- und Verbrennungsproducten.

Untersuchung einzelner Meteoriten. F. Seelheim (3) untersuchte einen in der Nähe von Mainz bei dem Umpflügen eines Ackers gefundenen Meteorstein. Nach der Beschreibung von Gergens, welcher den

(1) Berl. Acad. Ber. 1858, 1. Virlet d'Aoust's Observations sur un terrain d'origine météorique .... en Mexique (Bull. géol. [2] XV, 129) betreffen die Bildung von Schichten durch Ablagerung von aufgewirbeltem tellurischem Staub. — (2) Pogg. Ann. CVI, 476. — (3) Aus d. Jahrb. d. Ver. f. Naturk. im Herzogth. Nassau, Heft XII, in J. pr. Chem. LXXIII, 235; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 487; Jahrb. Min. 1859, 194.

Stein als einen Meteoriten erkannte, wog derselbe — offenbar ein Bruchstück eines gröfseren Meteoriten — etwa $3^1/_2$ Pfund; er hatte äufserlich das Ansehen eines eisenhaltigen stark verwitterten Dolerits, war stellenweise mit neu gebildeter Kruste kalkhaltigen Brauneisensteins überzogen; das spec. Gew. des ganzen Steins war 3,44; die Verwitterung war bis in das Innere der Masse vorgedrungen und nur einzelne dichtere Parthieen (etwa die Hälfte der ganzen Masse) waren noch wenig zersetzt, dunkelbraun und zeigten dem Magnete folgende, Kupfer aus seiner Lösung reducirende Einschlüsse (dunkelstahlgraue Klümpchen von unregelmäfsig geflossener Gestalt und blätterig-krystallinische Flittern); das verwitterte Silicat glich stark-zersetztem Olivin, war schmutzig gelbbraun; feste Körner waren olivengrün; einzelne weniger zersetzte graue Körner schienen Aehnlichkeit mit Labrador zu haben; die am wenigsten verwitterten dichteren Theile waren bräunlich-schwarz. — Seelheim fand in weniger zersetzten, dem inneren Theile des Steines angehörigen Stücken, von 3,26 spec. Gew.: Untersuchung einzelner Meteoriten.

A Durch Salzs. zersetzb. Silicat 52,28 pC.	*B* Durch Salzs. unzersetzb. Silicat 39,26 pC.	*C* Sonstige Bestandth. 8,56 pC.
18,29 FeO	13,49 Al_2O_3	3,86 FeS_2
2,08 NiO	3,60 FeO	2,13 Fe *)
16,12 MgO	1,21 KO	0,46 Cr_2O_3
15,74 SiO_3	20,96 SiO_3	0,60 PO_5
		1,51 HO

*) nickelhaltig. Aufserdem Spuren von Cu, Sn, Mn, CaO.

Hörnes (1) machte Mittheilungen über einen Meteorstein, welcher in der Nacht vom 10. auf den 11. October 1857 bei Ohaba, östlich von Carlsburg, in Siebenbürgen, als

(1) Wien. Acad. Ber. XXXI, 79; im Ausz. Pogg. Ann. CV, 334; Chem. Centr. 1858, 785; J. pr. Chem. LXXVI, 127; Jahrb. Min. 1859, 79.

Untersuchung einzelner Meteoriten.

feurige Masse unter donnerähnlichem Getöse niederfiel. Der mit schwarzer, dünner und matter Rinde bedeckte Stein hat die Form einer unregelmäfsigen dreiseitigen Pyramide, wog ursprünglich 29 Pfund; an einer frischen Bruchfläche zeigt der Stein eine lichtgraue, etwas in Dunkelblaulichgraue ziehende Grundmasse mit undeutlichen dunkelgrauen kugeligen Ausscheidungen und höchst sparsam auftretenden Olivinkörnern, viel fein und grob eingemengtes metallisches Eisen und sehr viel eingemengten Magneteisen. Das spec. Gew. fand Grailich durchschnittlich 3,11. Nach der unter Wöhler's Leitung von Bukeisen ausgeführten Untersuchung besteht dieser Stein aus :

Fe	Ni	FeS	SiO_3	MgO	FeO	MnO	Al_2O_3	KO u. NaO	Ca u. P	FeO,Cr_2O_3	Summe
21,40	1,80	18,14	36,60	23,45	1,75	0,15	0,28	0,98	Spur	0,56	100,11

und, als aus näheren Bestandtheilen, aus einer Grundmasse, die ein Gemenge von Olivin und wohl von Augit und einem feldspathartigen Mineral ist, und eingemengtem Eisen und Schwefeleisen, in dem Verhältnifs :

Unlösl. Silicat	Lösl. Silicat	Nickelhalt. Eisen	Schwefeleisen
44,83	18,27	23,76	13,14

Hörnes beschrieb ferner (1) nach den ihm von Török (2) gemachten Mittheilungen einen Meteorstein, welcher am 15. April 1857 bei Kaba, südwestlich von Debreczin, in Ungarn niederfiel (es wurde hier am Abend dieses Tages Getöse gehört und eine Feuerkugel gesehen, am andern Morgen der in den Erdboden eines Weges eingeschlagene Stein gefunden). Dieser Stein wog ursprünglich 7 Pfund, hat nach der einen Seite eine gewölbte fast konische und nach der andern Seite eine jochförmige Oberfläche, auf ersterer eine bräunlich-schwarze glanzlose, auf der andern eine schwarze, theilweise schlackige oder glasige Rinde; durch die Rinde hindurch sind, an verschiedenen

(1) Wien. Acad. Ber. XXXI, 347; im Ausz. Chem. Centr. 1858, 820; Jahrb. Min. 1859, 192. — (2) Török selbst veröffentlichte diese Mittheilungen in Pogg. Ann. CV, 329.

Flächen des Steins sehr ungleich, glänzende Metallkörner sichtbar; eine Bruchfläche zeigt in dunkelgrauer (1) dichter Masse zahlreiche weiße Punkte und Flecke und unzählbare kleine und größere, aus der Grundmasse leicht auslösbare schwarze Kügelchen; glänzende Metallkörner sind im Inneren viel weniger als auf der convexen Oberfläche zu finden. — Ueber die Zusammensetzung dieses Steins haben wir im nächsten Jahresber. zu berichten. Untersuchung einzelner Meteoriten.

Petit (2) hat Nachrichten gegeben über den Fall von Meteorsteinen, welcher am 9. December 1858 in der Gemeinde Montrejeau (3) (Dép. d. Haute-Garonne) statt hatte. Eine glänzende Feuerkugel war um $7^1/_2$ Uhr Morgens sichtbar, ein heftiger Knall wurde gehört und dann Getöse; die Einwohner der zum Canton Montrejeau gehörenden Gemeinden Aussun und Clarac sahen zwei Aërolithen fallen, deren einer (bei Aussun gefallener) auf 40 bis 45 Kilogrm., der andere (bei Clarac gefallene) auf 8 bis 10 Kilogrm. geschätzt wurde (die Steine wurden, sobald sie erkaltet waren, zerschlagen). Die zahlreichen Untersuchungen dieser Steine gehören dem nächsten Jahresberichte an.

Weitere Mittheilungen über die Fundorte der Mexicanischen Meteoreisen-Massen, als Nachtrag zu seinen früheren Angaben über diesen Gegenstand (4), hat H. J. Burkart (5) gemacht.

Hugo Müller (6) untersuchte Meteoreisen von Zacatecas in Mexico, welches weich, zähe, schwer zu zerbrechen ist, auf der Bruchfläche deutlich blätterige Structur zeigt, nicht passiv ist. Er fand darin bei drei Analysen :

(1) So nach Hörnes' Mittheilung. In Török's eben erwähntem Aufsatz steht dafür dunkelgrün. — (2) Compt. rend. XLVII, 1053; XLVIII, 16; Instit. 1858, 425; 1859, 1. — (3) Nicht Montrejean, wie die Localität gewöhnlich genannt wurde. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1856, 915 f. — (5) Jahrb. Min. 1858, 769. — (6) Chem. Soc. Qu. J. XI, 236 (mit der Abbildung einer geätzten Fläche dieses Eisens); Instit. 1859, 242.

Untersuchung einzelner Meteoriten.

Fe	Ni	Co	P	S	SiO_3	Cu	MgO	X *)	Summe
89,84	5,96	0,62	—	0,18	—	Spur	Spur	3,08	99,68
91,80	5,82	0,41	0,25	—	—	Spur	Spur	2,19	99,97
90,91	5,65	0,42	0,23	0,07	0,50	Spur	Spur	2,72	100,50

*) In verdünnter Salzsäure Unlösliches.

Der bei dem Auflösen dieses Meteoreisens in verdünnter Salzsäure bleibende Rückstand bestand aus einer geringen Menge einer schwarzen flockigen, wie Graphit aussehenden aber sich in concentrirter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung lösenden Substanz und aus Schreibersit. Im letzteren wurden gefunden :

75,02 Fe; 14,52 Ni; 10,23 P (Summe 99,77),

und Müller sieht hierin einen neuen Beweis dafür, dass die als Schreibersit bezeichnete Substanz keine constante Zusammensetzung hat (1). Er hält übrigens das von ihm untersuchte Zacatecas-Eisen für bestimmt verschieden von dem durch Bergemann (2) analysirten; im ersteren sei weder Kohlenstoff noch Chromeisen enthalten.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 729 f. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1848, 827; f. 1857, 734.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Schmelzp.	bedeutet	Schmelzpunkt.
Ausd.	"	Ausdehnung durch die Wärme.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Best.	"	Bestimmung.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Bild.	"	Bildung.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Const.	"	Constitution.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Darst.	"	Darstellung.	Unters.	"	Untersuchung.
Einw.	"	Einwirkung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Erk.	"	Erkennung.	Verb.	"	Verbindung.
Krystallf.	"	Krystallform.	Verh.	"	Verhalten.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.	Zus.	"	Zusammensetzung.

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die aufgezählten Salze stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

Anzeigen.

[illegible]
[illegible]
— — [illegible]
— — [illegible]
— — — — — [illegible]
— — [illegible]
— — [illegible]
[illegible]
[illegible] für die [illegible] der [illegible] über einige Verwandte [illegible]
[illegible] mikroskopische und chemische [illegible] der [illegible] [illegible]

